

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE ALBRECHT

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. S. C. M.

PREMIÈRE THÈSE: Sur le traitement infroissable des fibres
cellulosiques par les résines urée-formol.

DEUXIÈME THÈSE: Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 JUIN 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. G. CHAMPETIER, PRÉSIDENT

J. WIEMANN }
J. SOUCHAY } EXAMINATEURS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PIERRE ALBRECHT

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. S. C. M.

PREMIÈRE THÈSE : Sur le traitement infroissable des fibres
cellulosiques par les résines urée-formol.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 JUIN 1955 devant la Commission d'Examen.

MM. G. CHAMPETIER, PRÉSIDENT

J. WIEMANN }
J. SOUCHAY } EXAMINATEURS



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PERES

PROFESSEURS :

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique
R. LEVY	T	Physiologie comparée
FOCH	T	Mécanique Physique et Expérimentale
PAUTHENIER	T	Electrotechnique Générale
De BROGLIE	T	Théories physiques
JOB	T	Chimie générale
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GARNIER	T	Géométrie supérieure
PERES	T	Mécanique des fluides et applications
LAUGIER	T	Physiologie générale
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.)
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique Mathématiques
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique
Mme JOLIOT CURIE	T	Physique nucléaire et Radioactivité
PLANTEFOL	T	Botanique
CABANNES	T	Recherches physiques
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie des fonctions
PIVETEAU	T	Géologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale

FAVARD	T	Mécanique générale
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (P.C.B.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie Physico-chimique
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.)
GAUTHERET	T	Biologie végétale
LUCAS	T	Physique
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
Max MORAND	T	Physique
SOLEILLET	T	Physique
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
FROMAGEOT	T	Chimie biologique
LAPORTE	T	Physique Générale et Radioactivité
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du Globe
AUDUBERT	T	Electrochimie
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique des fluides
THIRY	T	Mécanique appliquée
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Géol. structurale et Géologie appliquée

JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Chimie Physique
WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.)
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste
VASSY		Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES		Théories Physiques
M. PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie (P.C.B.)
HOCART	T	Minéralogie
J. P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.)
COUTEAUX	T	Biologie Animale (P.C.B.)
MAY		Biologie Animale (P.C.B.)
CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral
FELDMANN		Biologie (P.C.B.)
GUINIER	T	Physique (P.C.B.)
JOST	T	Biologie (P.C.B.)
FORTET		Calcul des Probabilités
SCHWARTZ	T	Méthode Math. de la Physique
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Chimie (P.C.B.)
BENARD		Chimie (P.C.B.)
BUVAT		Botanique (E.N.S.)
DUGUE		Statistiques Mathématiques
GELOSO		Chimie (P.C.B.)
SOULAIRAC		Psychophysiologie
ULRICH		Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD		Botanique
DESTRIAU		Physique (M.P.C.)
Mlle LE BRETON		Physiologie générale
SALEM		Mathématiques Générales

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL Ch. MONIER

A MES CHERS PARENTS

En témoignage de ma profonde affection.

A mon Maître

Monsieur le Professeur Albert BANDERET

A Monsieur Antoine CASSAL

Directeur Général Technique des Etablissements
SCHAEFFER & Cie, PFASTATT-LE-CHATEAU

En hommage de ma respectueuse gratitude.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué d'Octobre 1952 à Mars 1955 au Laboratoire de Chimie Colloïdale de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE de MULHOUSE, sous la direction de Monsieur le Professeur A. BANDERET.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître mes sentiments de vive reconnaissance pour la constante attention avec laquelle il a suivi ces recherches, et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur J. MEYBECK, Directeur du CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES de MULHOUSE, et aux différents chefs de service de cet organisme, qui ont bien voulu mettre à ma disposition leur expérience et leurs laboratoires.

Je rends hommage à mes anciens Professeurs, et tout particulièrement à Monsieur le Professeur J. LICHTENBERGER, Directeur de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE de MULHOUSE, auxquels je dois ma formation scientifique.

Enfin je témoigne ma profonde reconnaissance aux Etablissements SCHAEFFER & Cie, PFASTATT-LE-CHATEAU, pour le soutien matériel qu'ils ont bien voulu m'accorder, et tout particulièrement à Monsieur A. CASSAL, Directeur Général Technique, pour le vif intérêt qu'il a porté à mes recherches, dont il a été l'inspirateur.

INTRODUCTION

Le traitement infroissable des tissus de viscose par les résines urée-formol a connu depuis plusieurs décades un grand développement.

Bien que ce procédé ait été initialement prévu pour le coton, il n'a pas encore su conquérir pour cette fibre l'importance qu'il occupe actuellement pour la viscose.

En effet, les tissus de viscose présentent, parallèlement à l'infroissabilité, une amélioration des propriétés mécaniques. Le coton, par contre, subit une baisse systématique de la résistance dynamométrique.

Nous nous sommes proposés d'étudier cette différence de comportement si caractéristique.

Après avoir résumé dans une première partie les notions fondamentales actuellement admises sur le mécanisme de froissage des fibres, la chimie des résines urée-formol et le traitement infroissable des fibres cellulosiques, nous avons étudié dans une deuxième partie la constitution chimique et physico-chimique de la résine dans le bain d'imprégnation.

Dans une troisième partie nous avons déterminé la nature chimique de la résine telle qu'elle existe dans la fibre, ainsi que les modifications mécaniques et physiques qu'elle confère au textile.

Enfin, dans une quatrième partie, nous avons essayé d'expliquer la cause des modifications mécaniques différentes de la viscose et du coton après traitement.

PREMIERE PARTIE
=====

GENERALITES

Chapitre I Théorie du froissage.

Chapitre II Chimie des résines urée-formol.

Chapitre III Traitement infroissable des tissus
 cellulósiques par les résines urée-formol.

---oOo---

PREMIERE PARTIE

=====

CHAPITRE I

THEORIE DU FROISSAGEDéfinitions (I)

On appelle "froissage" (Crease, Knittern) une propriété difficile à définir, qui représente la tendance d'un textile à garder les plis qu'on lui donne sous l'effet d'une pression.

On appelle "infroissable" (Anticrease-treatment ou knitterfeste Ausrüstung) un traitement qui empêche le froissage.

La "résistance au froissage" (Crease-résistance ou Knitterfestigkeit) indique par contre, d'une part, la résistance que présente le tissu au froissage, d'autre part la facilité du textile de reprendre sa forme initiale (Recovery). Comme mesure de cette dernière propriété on se sert couramment de "l'angle de froissage", soit l'angle que prend le tissu après avoir été entièrement plié.

- - - - -

A) Influence de la structure morphologique de la fibre (2)

Les fibres textiles sont constituées par des longues chaînes moléculaires plus ou moins orientées, lesquelles peuvent former des régions dites "cristallines" et "amorphes".

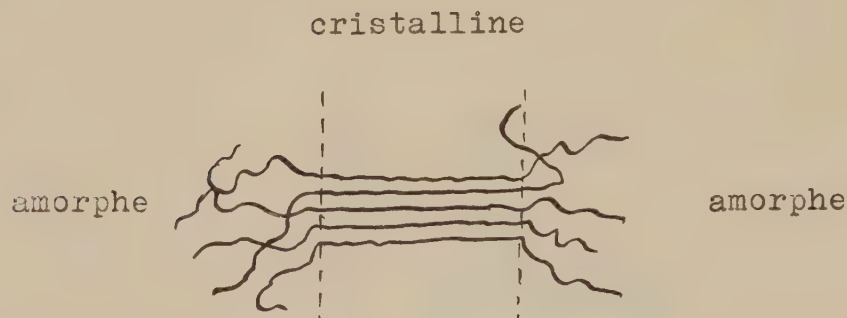
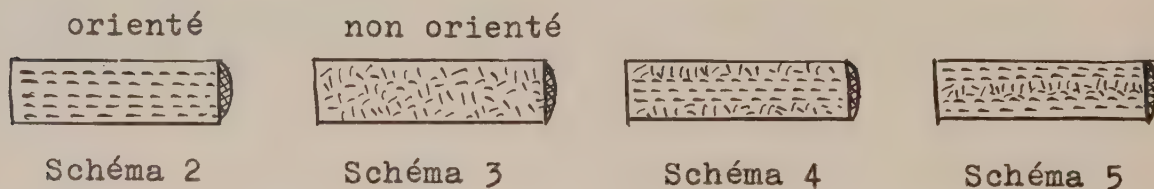


Schéma I

L'existence des régions cristallines, également nommées cristallites, est prouvée par les diagrammes de diffraction aux rayons X.

Le premier élément de structure submicroscopique des fibres que l'on peut observer au microscope électronique est la fibrille élémentaire, qui représente probablement le premier stade d'agglomération des chaînes moléculaires.

La proportion des régions cristallines et amorphes modifie la solidité et la résistance au froissage de la fibre.



Le schéma 2 représente une fibre très orientée, solide, et peu élastique. Le schéma 3 une fibre non orientée, moins solide, mais élastique.

Ainsi les fibres de viscose superétirée sont moins résistantes au froissage que les fibres de viscose ordinaire, dont les chaînes sont moins orientées (3).

Une fibre dont l'intérieur est plus orienté que la surface (Schéma 4) est plus résistante à la flexion qu'une même fibre dont les régions amorphes se trouvent surtout réparties à l'intérieur (Schéma 5) (4,5,6,7).

L'angle que les cristallites forment avec l'axe de la fibre joue également un rôle (Schémas 6 et 7).

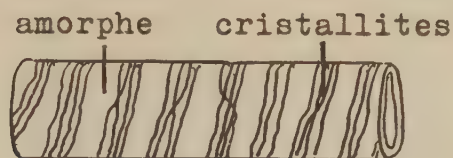


Schéma 6
coton plus élastique



Schéma 7
coton moins élastique

Si on plie fortement une fibre, les éléments constitutifs se trouvant du côté intérieur de la flexion, subissent une compression, ceux du côté extérieur, un étirage (Schéma 8 et 9).



Schéma 8
monofilament

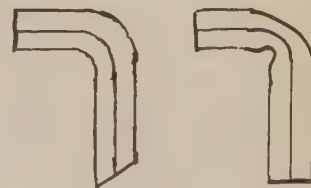


Schéma 9
multifilament

Certes cela dépend du diamètre de la fibre : une fibre épaisse sera soumise à des efforts plus grands qu'une fibre mince.

On remarque également l'importance de la forme de la fibre : une fibre de section aplatie se pliera plus facilement qu'une fibre de section circulaire (Schéma 10).

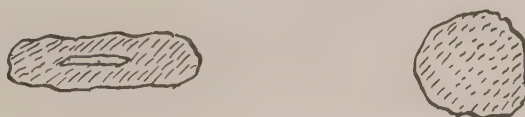


Schéma 10

La reprise de la forme initiale après pliure est donc en relation avec le comportement de la fibre à l'allongement. Il existe trois déformations dont l'une est irréversible et permanente, l'autre instantanément réversible, et la troisième réversible, mais retardée. La déformation irréversible dépend de la durée de l'effort. Ceci est également vrai pour la déformation réversible retardée, ainsi que pour le temps de relaxation nécessaire à la fibre pour retrouver entièrement l'état initial. La déformation instantanément réversible est indépendante de la durée de l'effort et ne dépend que de la force à laquelle elle est proportionnelle.

On admet que la déformation irréversible est due au glissement des éléments, constituant la fibre ou même le fil, les uns sur les autres; mécanisme comparable à celui qui représente l'écoulement visqueux et relativement lent, car il faut attendre que l'élément qui va glisser soit porté par l'effort de traction et l'agitation brownienne à un état énergétique et stérique favorable.

La déformation réversible retardée, également lente pour la même raison, est considérée comme un déplacement d'éléments constitutifs, retenus les uns aux autres par une réaction élastique. Ce déplacement n'est possible que si la réaction élastique n'est pas trop grande.

Le traitement infroissable consiste essentiellement à transformer le glissement irréversible en glissement réversible retenu par une réaction élastique.

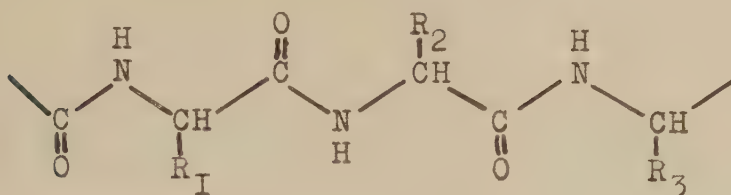
B) Influence de la structure chimique de la fibre

La facilité de la fibre à se remettre, après allongement, dépend de la structure et de la répartition des macromolécules.

Si on place les fibres selon leur résistance au froissage, on obtient le classement suivant :

Laine - Soie - Rayonne viscosse - Rayonne viscosse superétirée - Coton.

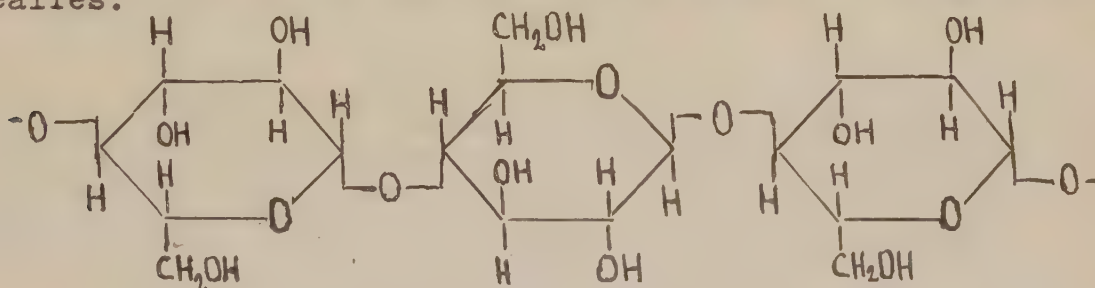
La laine est constituée par des chaînes moléculaires (α et β -kératine), qui, d'après leur structure même, possèdent une grande élasticité.



α -kératine

La soie est composée de macromolécules enroulées en forme de spirale de telle sorte que l'allongement de la fibre se transforme en un mouvement de rotation des liaisons interatomiques de la chaîne.

La cellulose est par contre formée de longues chaînes linéaires:



L'allongement élastique de la macromolécule, tel qu'il se présente pour la laine et la soie, est donc impossible, et l'allongement de la fibre ne peut se faire à l'échelle moléculaire que par une meilleure orientation des macromolécules dans le sens de l'axe de la fibre, ou par un glissement de celles-ci.

Si au moment de l'étirage il se produit un déroulement, une orientation ou un glissement des macromolécules, ces mouvements peuvent être empêchés par l'existence de pontages entre les chaînes moléculaires. La facilité avec laquelle la laine se remet d'une déformation dépend, en plus de la structure assez particulière de ses macromolécules, de la présence de pontages cystiniques. La cellulose ne possède que des forces intramoléculaires très faibles : pontages hydrogènes, lesquelles sont rompues au moment de l'allongement, et se recréent après cessation de l'effort.

C) Influence de la structure du fil et du tissu

On conçoit que la structure du fil, qui commande la position relative des éléments mobiles (fibres), ou celle du tissu dont les éléments mobiles sont les fils, influence fortement la tenue au froissage. La résistance au froissage est améliorée si le fil est composé de longues fibres au lieu de courtes, si la torsion du fil n'est pas trop élevée, et si les fils sont très épais. Elle est également favorisée par une contexture du tissu lâche et un poids au m² élevé.

D) Traitement infroissable des fibres cellulosiques

Le glissement des éléments mobiles de la fibre, tel qu'il s'effectue au moment de l'allongement, est en raison inverse à la résistance au froissage. Si les éléments mobiles sont les fibrilles ou les chaînes cellulosiques, on peut les lier élastiquement par des pontages de nature chimique ou physique.

I^a Formation de pontages chimiques

L'introduction de pontages chimiques entre les chaînes cellulosiques conduit non seulement à une augmentation de la résistance au froissage, mais également à une diminution du degré de gonflement à l'eau, du rétrécissement au lavage, et malheureusement aussi à la diminution de la résistance à l'abrasion (8,9). Selon D.D. GAGLIARDI et A.C. NUESSE, la création de liaisons chimiques plus longues, donc plus flexibles, améliorerait la résistance à l'abrasion, dont l'abaissement est à relier à la diminution de l'extensibilité de la fibre (10).

Il existe différents procédés peu pratiqués industriellement :

a) Sthénosage

Le procédé le plus ancien, breveté par X.ESCHALIER (II), consiste à introduire des pontages oxyméthylé-

niques par action du formol en milieu acide et à haute température sur la cellulose.



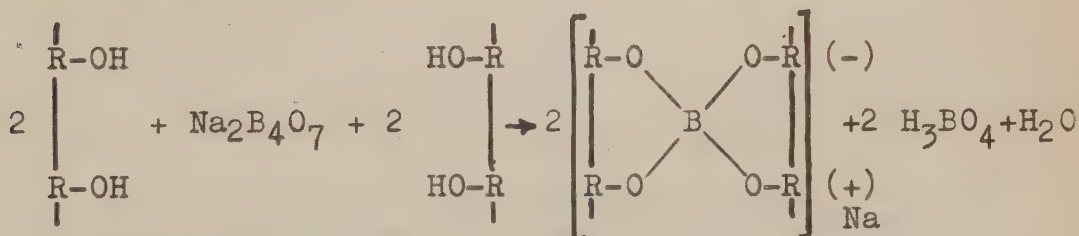
Ce sont les seuls pontages dont l'existence chimique a réellement été prouvée (I2, I3, I4, I5, I6). Pour tous les autres traitements, leur existence est admise d'après les modifications mécaniques du tissu traité.

b) Glyoxal

Le traitement au glyoxal en présence d'acide oxalique, qui est condensé sur la fibre à haute température, semble conduire à des pontages analogues (I7).

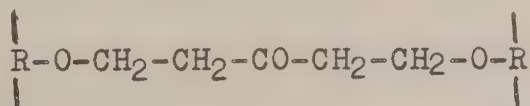
c) Borax

MARSH et BATTYE (I8) proposent un traitement infroissable aux sels de borax, de silice ou d'étain, lequel ne résiste malheureusement pas au lavage.



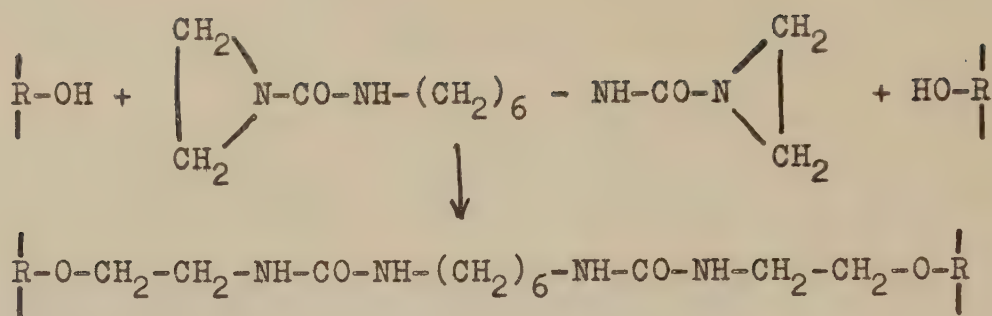
d) Acétone - Formaldéhyde

En condensant des mélanges d'acétone-formol à haute température, et en présence d'un catalyseur alcalin, sur la cellulose, on crée des liaisons de nature mal définie auxquelles CAMERON et MORTON (8) attribuent la structure probable suivante :



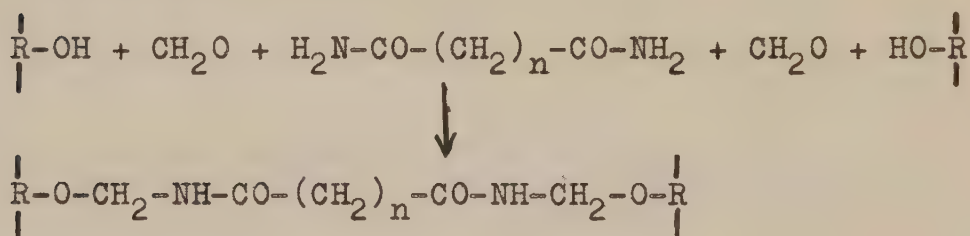
e) Ethylèneurées

Le produit de condensation de l'isocyanate en C₈ avec l'éthylèneimine, vendu sous le nom de Kaurit AI, conduirait à la formation de pontages (8) :



f) Diamide d'un acide carbonique et formol

C. van BOCHOVE et G. SCHURINGA (19) fixent sur le coton des pontages par action de la diamide d'un acide carbonique (par exemple de l'acide adipique $n=4$) et de formol en présence d'un catalyseur acide et à température élevée.



2° Traitement aux résines

Le glissement des éléments mobiles peut également être empêché par un traitement aux résines thermodurcissables, qui pénètrent facilement à l'état de précondensat monomère dans la fibre, et qui cimentent les éléments mobiles entre eux après condensation à haute température.

Les traitements infroissables aux résines urée-formol, qui furent utilisés la première fois en 1928 par FOULDS, MARSH, et WOOD de la Tootal Broadhurst Lee Comp. (20), et aux résines mélamine-formol (21,22), sont actuellement les plus couramment employés. On propose également les traitements aux résines phénol-formol et thiourée-formol.

La formation de pontages chimiques entre les chaînes cellulosiques au cours du procédé infroissable aux résines a été très discutée; elle n'a pas encore pu être démontrée d'une façon certaine.

La théorie des pontages a été résumée par W.G. CAMERON et TH. MORTON, et a été reprise par D.D. GAGLIARDI et A.C. NUESSELE (9) ainsi que R.F. NICKERSON (23).

PREMIERE PARTIE

=====

CHAPITRE II

CHIMIE DES RESINES UREE - FORMOL

Les processus de formation des résines urée-formol sont très variés suivant les conditions opératoires, et s'effectuent par une série de stades successifs sans délimitation nette. Si les premiers stades conduisant à des résines solubles ont été relativement bien étudiés, l'analyse des produits plus condensés est par contre rendue très difficile par suite de l'absence de toute solubilité.

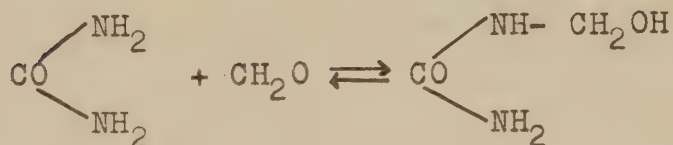
L'influence du pH du milieu est prédominant, et la réaction s'effectue d'une manière différente si on opère en milieu basique ou acide.

Nous étudierons les produits de condensation primaires solubles dans l'eau, ainsi que la transformation des produits primaires en produits résineux insolubles.

- - - - -

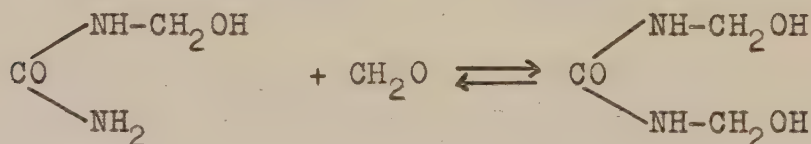
A) Produits de condensation primaires solubles

La réaction de l'urée avec le formol en solution aqueuse conduit d'abord à la formation de monométhyloluré



C'est une réaction réversible en solution neutre, acide ou alcaline, la réaction de formation étant du deuxième ordre, la réaction d'hydrolyse du premier ordre. Les réactions de formation et de dissociation sont catalysées de la même façon par les ions hydrogènes et hydroxyles, et les vitesses de réaction sont directement proportionnelles à leurs concentrations. L'équilibre est indépendant du pH du milieu sauf en milieu très alcalin (24, 25, 26, 27).

A partir de la monométhylolurée il se forme de la diméthylolurée :

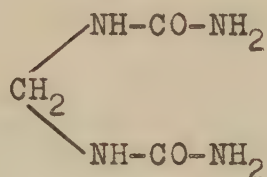


La réaction est entièrement analogue à la première, les vitesses de formation et de décomposition sont également proportionnelles aux concentrations en ions hydrogènes ou hydroxyles.

Simultanément aux réactions d'addition, il peut se produire des réactions de condensation des groupes méthyloliques et amides avec formation de pontages monométhyléniques - CH₂ - entre deux fragments d'urée.



La méthylènediurée isolée en 1936 par KADOWAKI (28) en est le dérivé le plus simple:



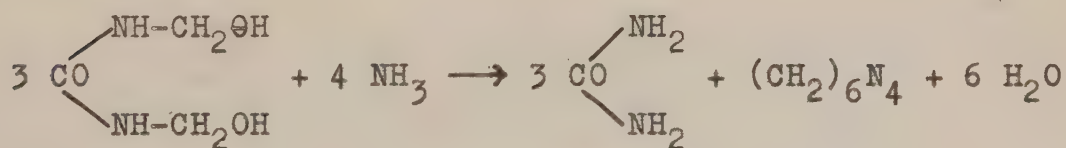
L'étude de la cinétique, effectuée par SMETS et BORZEE (29), ainsi que par DE JONG et DE JONGE (30) sur les premiers produits de condensation : telle la méthylènediurée, a montré que les réactions étaient également réversibles. Les vitesses de formation et de décomposition sont uniquement proportionnelles à la concentration en cations hydrogènes.

Ces résultats se retrouvent dans la pratique:

I^a En milieu légèrement alcalin : la condensation ne dépasse pratiquement pas le stade des méthylolurées; ce qui justifie entièrement leur synthèse par A. EINHORN et A. HAMBURGER (31, 32) en présence de baryte caustique.

Les groupes méthyloliques sont très labiles et hydrolysés en milieu fortement alcalin.

Ils sont également éliminés par action de l'ammoniaque :



Les groupes méthyloliques sont facilement étherifiés et leur stabilité en est accrue (33) :



En évaporant sous vide les solutions ainsi condensées, on peut obtenir des masses très visqueuses, constituées par des dérivés faiblement condensés puisqu'ils

dyalysent après dilution à travers des membranes semi-perméables. E. VOGEL (34) leur attribue sur la base de mesures viscosimétriques une forme sphérique légèrement ovoïdale, telle qu'elle se trouve sur des substances naturelles comme le glycogène et les sphéroprotéines

La viscosité très élevée en solution concentrée est expliquée par la présence de nombreux groupes méthyloliques, et est comparable à celle mesurée sur des solutions concentrées de sucre à bas PM.

Si on continue la condensation, il se sépare au bout d'un certain temps des produits amorphes difficilement solubles.

- 2^a Si on chauffe un mélange d'urée et de formaldéhyde en milieu neutre non tamponné, le milieu devient rapidement acide par suite de la réaction de CANNIZZARO du formol (35) :



La réaction est alors comparable à celle réalisée en milieu acide.

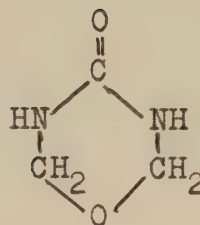
- 3^a En milieu acide : On sait que le cation hydrogène aussi efficace que l'anion hydroxyle pour catalyser la formation de mono- et de diméthylolurée, peut en plus catalyser la formation de pontages méthyléniques.

Les premiers stades encore solubles conduisent ainsi à la création de nombreux pontages monométhyléniques, dont la vitesse de formation est proportionnelle à l'acidité du milieu. C'est là la réaction principale. D'autres réactions parallèles ont été envisagées.

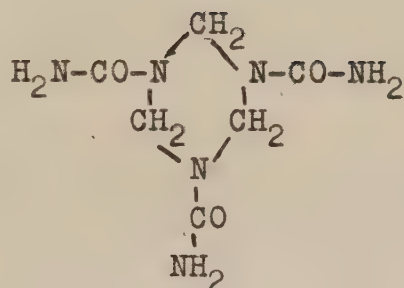
La formation de pontages diméthylèneéther, dont l'existence dans des résines condensées insolubles a été mise en évidence par G. ZIGEUNER (36), ainsi que des cycles "uroniques" (28) et triaziniques (37) n'a pas encore pu être démontrée en solution.

Pontage diméthylèneéther : $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$

Noyau "uronique":
(Uronring)



Cycle triazinique :



Il est probable que des pontages diméthylèneéther se forment si on opère en présence d'un grand excès de formaldéhyde (33).

La condensation mène ensuite rapidement à la formation de produits résineux insolubles.

B) Produits résineux insolubles

Ces produits peuvent être obtenus soit en condensant en milieu acide, soit en chauffant à haute température des précondensats solubles.

I^a Condensation en milieu acide

En traitant une solution de méthylolurée ou un mélange contenant I mole d'urée et I mole de formol par de l'acide acétique ou chlorhydrique dilué, H. STAUDINGER et K. WAGNER (33) isolèrent une combinaison méthylolique, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions concentrées de perchlorate de magnésium ou de bromure de lithium, et dont l'analyse chimique indiqua la formule suivante :



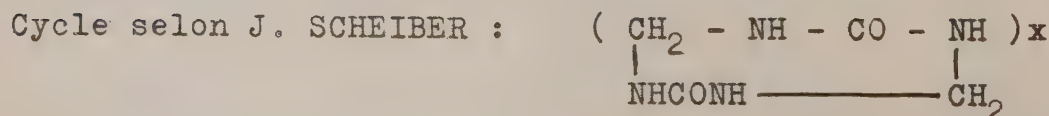
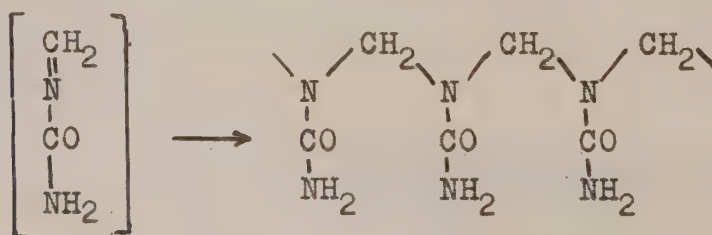
La réaction de condensation mène ensuite à la formation d'un produit insoluble dans les solutions de MgClO_4 ou de LiBr .

Un réseau tridimensionnel semble être directement obtenu en acidifiant un mélange composé d'une mole d'urée et de deux moles de formol, puisque les produits obtenus ne sont plus solubles dans les solutions salines.

Si on condense l'urée et le formol selon A. DIXON par de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un dérivé ayant la composition $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2)_x$ ou $(\text{CH}_2 = \text{NCONH}_2)_x$ nommé faussement "méthylèneurée" (38, 39, 40).

De nombreuses constitutions furent proposées et nous ne rappelons que la théorie de polymérisation de la méthylèneurée (35, 41), peu probable, et la formation de cycles selon J. SCHEIBER (42).

Théorie de polymérisation :



On est actuellement certain qu'il s'agit d'un mélange de condensats linéaires et branchés dont les fragments d'urée sont reliés par des pontages méthyléniques. En effet, le rapport $\text{CH}_2\text{O}/\text{Urée}$ est légèrement inférieur à l'unité.

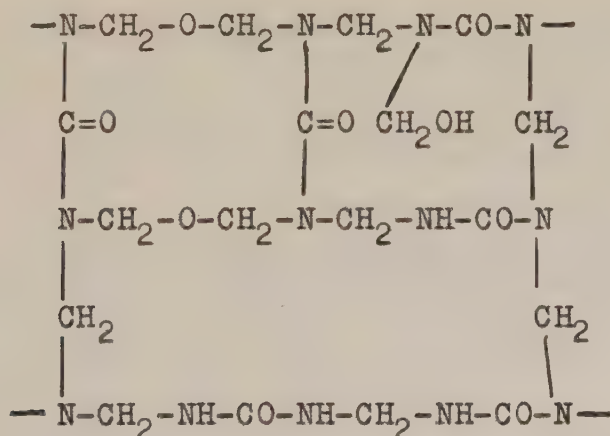
Ces dérivés peuvent contenir des fonctions méthyloliques et leur poids moléculaire serait de 200 à 500 (43).

2^a Chauffage à haute température de précondensats solubles

On obtient des produits vitreux en chauffant des précondensats obtenus par réaction de 1 mole d'urée avec plusieurs moles de formol en milieu neutre, légèrement acide ou alcalin.

Ces résines, de PM probablement supérieur à 1500 (33), semblent être formées par des chaînes de condensation primaire assez courtes, reliées en forme de réseau par des pontages monométhyléniques et dioxyméthyléniques (éther), et contenant des fonctions méthyloliques n'ayant pas pu réagir par suite d'empêchement stérique.

G. WIDMER et K. FREY indiquent le schéma d'un tel réseau (44) :



PREMIERE PARTIE

=====

CHAPITRE III

TRAITEMENT INFROISSABLE AUX RESINES UREE-FORMOLA) Procédé (2, 45)1^a Imprégnation du textile

Le tissu est imprégné par un bain, généralement un précondensat d'urée-formol, muni d'un catalyseur qui est un acide ou une substance qui ne libérera l'acide qu'au moment du chauffage. La concentration en résine de la solution est réglée de manière à ce que, après exprimage à 90-100 %, il reste 10 à 15 % de résine solide sur le textile.

Remarque : On dit qu'un tissu est exprimé à 100 % quand il contient, après imprégnation, 100 % de son propre poids en liquide.

2^a Séchage du tissu imprégné

Le séchage est effectué sous très faible tension à 80-90°. Il doit être très régulier pour éviter une migration de la résine vers la surface de la fibre (46).

3^a Condensation à haute température

Après séchage le tissu passe directement dans une installation de chauffage appropriée qui condense la résine à haute température (125-140°C). Les températures et les durées de condensation sont variées et dépendent de la nature du catalyseur.

4^a Lavage

De nombreux auteurs proposent un lavage subséquent à la condensation qui élimine le formaldéhyde libre, ainsi que l'acide du catalyseur. Ce lavage éviterait par la suite l'apparition d'odeurs de poisson, dues à la libération de méthylamines (47, 48).

B) Pénétration de la résine dans la fibre

Il est spécifié dans les tous premiers brevets que la résine doit pouvoir pénétrer à l'intérieur de la fibre et que le dépôt de résine en surface est indésirable (20), d'où la nécessité d'employer des précondensats monomères.

Si on utilise des solutions colloïdales fortement condensées, les particules de résine se déposent sur la surface de la fibre, ce qui conduit à un tissu rugueux, peu résistant à la traction et à l'abrasion. La résistance au froissage n'est pas améliorée et peut même présenter une diminution (49).

La pénétration de la résine à l'intérieur de la fibre est limitée aux seules parties amorphes. On préconise ainsi la fabrication de tissus de viscose à haut degré de gonflement, destinés spécialement au traitement infroissable.

C) Modification des propriétés du textile traité infroissable

Il est inutile de dire que les propriétés "infroissables" du tissu traité dépendent essentiellement de la nature de départ et du taux de résine déposée, des conditions de condensation, ainsi que de la nature et de la contexture du tissu.

1^o Angle de froissage

Il existe une relation entre la quantité de résine déposée et la valeur de l'angle de froissage. Il apparaît par exemple pour la viscose que l'angle n'est plus amélioré si le taux de résine dépasse 12 % (9, 45).

2^o Résistance à la traction

Pour la viscose les valeurs de la résistance à la traction aux états sec et surtout mouillé sont améliorées. Elles s'élèvent avec la teneur en résine, atteignent une valeur maximum, puis baissent de nouveau. La position du maximum, qui peut atteindre 20-30 % de la valeur initiale à sec, 100 % à l'état mouillé, dépend de la contexture du tissu, ainsi que de la nature de la résine (50).

Les tissus de coton présentent par contre une diminution de la résistance à la traction qui peut s'abaisser à sec jusqu'à 25 %.

3^o Résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion occupe une large place dans la littérature, bien que les méthodes de mesure soient peu précises. Elle accuse toujours une baisse, aussi bien pour la viscose que pour le coton,

diminution d'autant plus marquée que les taux de résines sont plus élevés.

Les résistances à l'arrachage et à la pliure, ainsi que les allongements à la rupture, sont également diminués.

Aucune explication satisfaisante n'a encore pu être donnée pour l'affaiblissement des fibres naturelles. On pensait d'abord que la diminution de la résistance à la traction provenait d'une dégradation hydrolytique de la cellulose sous l'effet du catalyseur acide, mais cela expliquait mal le comportement différent de la viscose.

Il est actuellement démontré que les modifications des propriétés mécaniques sont uniquement dues à l'élévation de l'allongement élastique, et à la diminution de l'allongement plastique. En effet, si on démonte la résine par une hydrolyse à l'acide chlorhydrique, le tissu retrouve presque entièrement les propriétés mécaniques initiales (5I, 23).

4^a Degré de gonflement à l'eau et rétrécissement au lavage

Les tissus de cellulose régénérée ou naturelle, traités infroissables, absorbent, dans des atmosphères dont l'humidité est inférieure à 75 %, la même quantité d'humidité exprimée par rapport au poids de la cellulose, que les tissus non traités. Seule la vitesse d'absorption est ralentie (I8).

Le gonflement à l'eau et le rétrécissement au lavage sont, par contre, diminués. Il existe un rapport certain entre la diminution des taux de gonflement du rétrécissement au lavage, et l'augmentation de la teneur en résine.

---oOo---

.....

DEUXIEME PARTIE

=====

AVANT-PROPOS

Avant d'aborder l'étude du traitement infroissable des tissus cellulosiques par les résines urée-formol, il nous a semblé important d'étudier la nature chimique et physicochimique du bain d'imprégnation.

Dans le Chapitre I nous décrirons la préparation du bain d'imprégnation ainsi que les méthodes d'investigations chimiques et physicochimiques utilisées.

Le Chapitre II sera consacré à l'étude du pré-condensat, c.à.d. du bain non muni de catalyseur acide.

Dans le Chapitre III nous étudierons le bain d'imprégnation proprement dit.

DEUXIEME PARTIE

=====

CHAPITRE I

I.- Préparation du bain d'imprégnation

II.- Méthodes d'investigations chimiques

- I) Teneur en formaldéhyde total.
- 2) Teneur en formaldéhyde libre.
- 3) Somme des formaldéhydes libre et méthylolique, dite "formaldéhydeiodométrique".

III.- Méthodes d'investigations physicochimiques

- I) Mesure de la diffusion de la lumière.
- 2) Mesure de la viscosité.

I.- PREPARATION DU BAIN D'IMPREGNATION

On emploie généralement des précondensats constitués par un mélange de mono- et de diméthylolurée, que l'on obtient en faisant réagir 1,5 à 2 moles de formol avec 1 mole d'urée en milieu neutre ou légèrement alcalin. L'opération s'effectue habituellement avec des solutions assez concentrées. Ces produits se trouvent d'autre part tout préparés dans le commerce sous forme de poudres ou de pâtes (Kaurit KF de l'I.G., Uréol AC de la CIBA, etc..).

Le précondensat est dilué à 150-300 g de précondensat solide par litre, suivant le taux d'exprimage du textile et la quantité de résine à déposer dans le tissu, et muni du catalyseur acide.

On utilisa d'abord essentiellement des acides organiques faibles, acides formique, tartrique, glycolique, mais ces catalyseurs, non seulement nécessitent des températures de condensation assez élevées (180°), mais diminuent également d'une manière très notable la stabilité du bain.

On proposa alors des composés qui libèrent un acide fort seulement au moment du chauffage. Les sels d'ammonium sont les plus utilisés (52) NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. La stabilité du bain peut être augmentée en ajoutant de l'ammoniaque, mais il semble que l'addition d'ammoniaque favorise la formation d'odeurs de poisson (48).

On suggère également les sels de bases non volatiles : ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaH_2PO_4 , (53), l'eau oxygénée (54), les sels de bases organiques complexes (46) et même des catalyseurs alcalins (55).

Le choix du catalyseur dépend de la nature du tissu, ainsi que du degré de durcissement qu'on désire donner à la résine.

Tous nos essais furent effectués avec un bain préparé à partir d'une même recette industrielle (56):

On dissout 110 g d'urée technique et 2 g d'acide borique dans 330 cm³ d'une solution de formaldéhyde à 30 %. Le pH, qui est alors de 4,6 à 4,7, est ramené à une valeur de 7 à 8 en ajoutant de la soude à 10 %.

La solution est ensuite portée à 70°C d'une façon soigneusement contrôlée, puis refroidie à 18°C en y versant 500 cm³ d'eau froide.

Avant emploi on ajoute 8 g de nitrate d'ammonium

et on ramène le pH à la valeur de 7-7,5 par adjonction de 40 à 50 cm³ d'ammoniaque I : IO. Le tout est complété par de l'eau à I litre.

II.- METHODES D'INVESTIGATIONS CHIMIQUES

En vue de connaître la composition exacte du bain, nous devons pouvoir doser le formaldéhyde sous ses 3 formes différentes :

1. Formaldéhyde libre
2. Formaldéhyde méthylolique -CH₂OH
3. Pontages méthyléniques -CH₂

I) Teneur en formaldéhyde total

La méthode classique consiste à hydrolyser la résine par un acide concentré, généralement l'acide sulfurique, et à distiller le formol libéré (57, 58).

COPPA ZUCCARI (59) hydrolyse la résine par de la soude en présence d'eau oxygénée, qui oxyde le formaldéhyde libéré en formiate, et distille l'acide formique après acidification.

Nous avons repris la méthode d'hydrolyse acide en remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide phosphorique.

Mode opératoire

Principe : Le dosage a lieu en 2 stades :

1. Hydrolyse de la résine par de l'acide phosphorique 15 % à chaud.
2. Distillation du formaldéhyde libéré par entraînement à la vapeur d'eau, et dosage dans le distillat selon la méthode iodométrique de ROMIJN (60).

Appareillage : Comme le montre le schéma ci-joint, l'appareil à joints rodés se compose de :

- a) Génératrice de vapeur.
- b) Ballon Tcherniak à 2 tubulures (500 cm^3) surmonté d'une colonne à reflux (a) et renfermant l'échantillon à doser. On fait arriver l'acide phosphorique par un entonnoir à robinet. Le tube d'arrivée de la vapeur d'eau est muni d'un robinet et débouche au fond du Tcherniak. Le premier stade de dosage a lieu dans cet ensemble, le robinet d'arrivée de la vapeur étant fermé et la colonne (a) réfrigérée.
- c) Réfrigérant (b) qui débouche dans un Erlenmeyer à bec (500 cm^3). Le formaldéhyde distillé est recueilli dans cet Erlenmeyer, ainsi que dans un Frésenius (100 cm^3), lesquels contiennent ensemble 100 cm^3 d'eau.

Marche de l'analyse :

Un échantillon contenant environ $0,150\text{ g}$ de formaldéhyde total est introduit dans le Tcherniak, ainsi que 250 cm^3 d'une solution d'acide phosphorique à 15 %. Après avoir distillé avec reflux pendant 4 heures, on cesse de faire circuler l'eau et on distille le formaldéhyde par entraînement à la vapeur d'eau, la colonne (b) étant refroidie. Cette opération est conduite très lentement (2 heures), et est terminée quand 250 cm^3 d'eau ont distillé.

On ramène le contenu de l'Erlenmeyer à bec et du Frésenius à 1000 cm^3 et on titre le formaldéhyde iodométriquement dans une prise de 100 cm^3 .

Dosage du formaldéhyde (6I)

On ajoute à la prise de 100 cm^3 , 20 cm^3 d'une solution titrée d'iode $N/10$, ainsi que 3 cm^3 d'une solution de NaOH à 8 %. Après un repos de 15 minutes, on acidifie par 3 cm^3 d'acide sulfurique à 10 %, et on titre l'iode libéré par une solution titrée de thio-sulfate $N/10$.

Calcul :

Soit $a\text{ cm}^3$ d'iode consommés par la prise de 100 cm^3

L'échantillon initial contient :

$$\frac{a \times 30 \times 10}{10.000 \times 2} = a \times 0,015 \text{ g ou } 15 a \text{ mg de CH}_2\text{O total}$$

Vérification :

a) Solution de formaldéhyde

Une première vérification consistait à distiller une dose connue de formaldéhyde en présence de l'acide phosphorique, et à retirer le formol dans le distillat.

Prise de départ : 0,1510 g CH₂O

Retrouvé dans le

distillat { 0,1495 g
 { 0,1502 g

Erreur:

- 1 %
- 0,6 %

b) Hexaméthylènetétramine

L'hexaméthylènetétramine a été purifiée par recristallisation dans l'alcool absolu.

Nous avons effectué 3 dosages dont chacun concordait à moins de 1 % avec la valeur calculée.

% CH₂ théorique

$$\frac{84}{140,1} = 60,0 \%$$

% CH₂ trouvé d'après la teneur en CH₂O

Erreur

59,6 %

- 0,6 %

60,1 %

+ 0,2 %

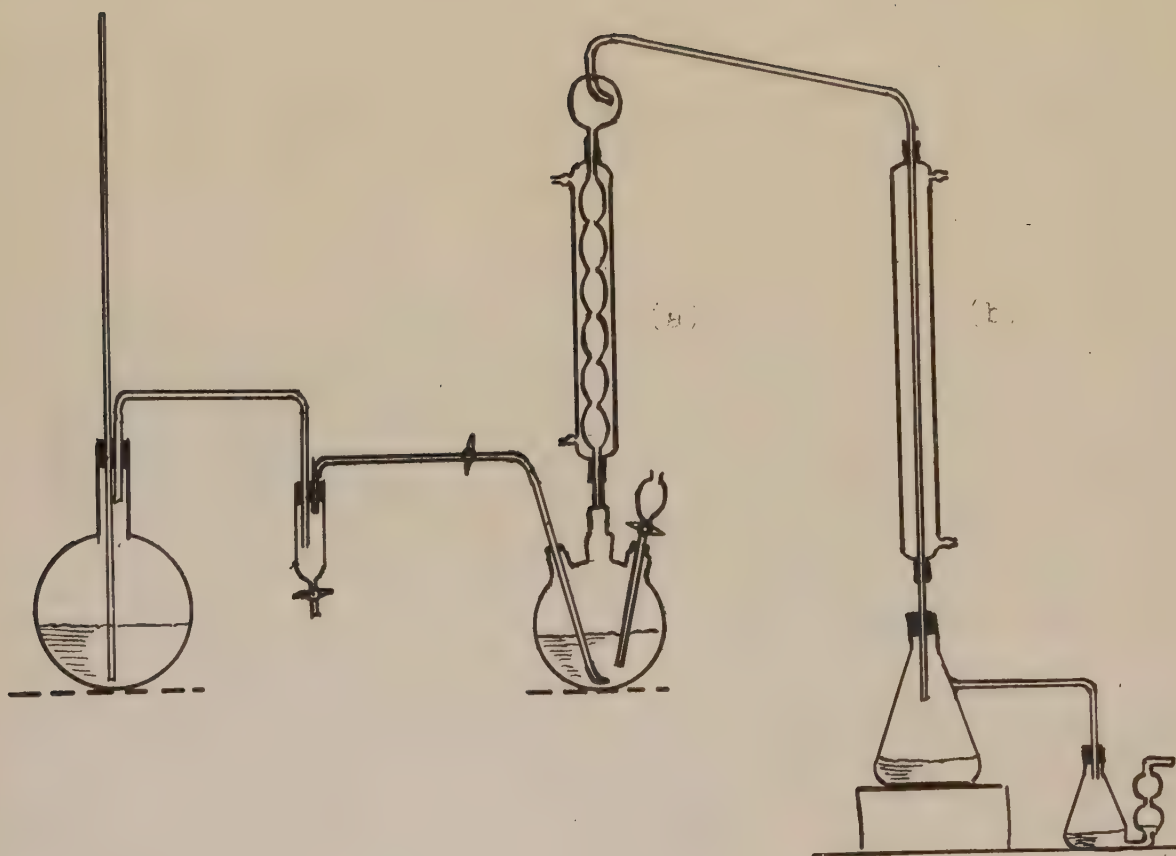
59,8 %

- 0,4 %

c) Résine urée-formol

Préparation :

On dissout 120 g d'urée dans 240 cm³ CH₂O à 30 % et on ramène le pH à 10 par addition de soude. Après 2 heures d'agitation à température ordinaire, on ajoute lentement de l'acide chlorhydrique à 30 % jusqu'à ce que le tout soit pris en masse. On sèche à 60°, pulvérise au mortier jusqu'à obtention d'une fine poudre blanche, laquelle est condensée pendant 10 minutes à 150°.



Dosage du formaldéhyde total

Les résines d'urée-formol sont très hygroscopiques à l'air et peuvent absorber jusqu'à 2-3 % d'humidité (33). Avant d'être pesés les échantillons sont séchés sous vide sur P_2O_5 anhydre.

La résine contenait uniquement le carbone sous forme d'urée et de formol, l'azote sous forme d'urée. Un simple dosage d'azote et de carbone total nous indiqua donc la teneur en formaldéhyde total.

Les résultats des dosages d'azote (selon Kjeldahl de carbone total (effectués par le Laboratoire de microanalyse de l'Ecole Normale Supérieure +), et de formaldéhyde total, ont été portés ci-dessous :

Teneur en CH_2O total calculée :

Carbone total : 32,82 %	soit	2,738 moles C
Carbone sous forme de $=CO$ (I $CO/2$ N):		
Teneur en azote : 31,80 %	soit	
2,27 moles N ou		1,135 moles C
Carbone sous forme de CH_2O total		1,603 moles C

$$\text{soit } 1,603 \times 30 = 48,1 \% CH_2O$$

Teneurs en CH_2O total trouvées :

	Erreurs:
47,5 %	- 1,3 %
47,3 %	- 1,8 %
47,8 %	- 0,6 %

Le dosage de formaldéhyde total est exact à - 2 % près.

.....

Nous remercions le Laboratoire de microanalyse de l'Ecole Normale Supérieure pour l'exécution des microdosages dont il a bien voulu se charger.

2) Teneur en formaldéhyde libre

CROWE et LYNCH (25), ainsi que SMYTHE (26), utilisent la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine de BROCHET et CAMBIER (62, 63).



On dose l'acide chlorhydrique libéré stoechiométriquement par titrage alcalimétrique en présence de bleu de bromophénol comme indicateur.

BETTELHEIM et CEDWALL (27) suivent la teneur en formol libre par la méthode acidimétrique au sulfite, selon LEMME (64). Elle consiste à libérer une quantité stoechiométrique de soude par addition d'une solution de sulfite neutre.



On titre la soude par l'acide en présence d'acide rosolique ou de la thymolphthaléine.

J.I. de JONG et J. de JONGE (24) montrent que ces deux méthodes sont imprécises car la soude ou l'acide libérés modifient facilement la teneur en formaldéhyde libre par suite de la rupture de l'équilibre des méthylolurées. Ces auteurs adoptent une méthode iodométrique au sulfite.

Pendant la réaction du formaldéhyde avec le sulfite on ramène le pH continuellement à la valeur de 7 par addition d'acide chlorhydrique. Après avoir consommé l'excès de sulfite par de l'iode en milieu légèrement acide, on décompose la combinaison bisulfitique par une solution de carbonate de sodium et on dose le sulfite libéré par une solution titrée d'iode.

Nous utilisons une méthode analogue dans laquelle nous évitons le passage en milieu alcalin, qui peut être gênant dans la méthode des DE JONG, en tamponnant le milieu réactionnel à pH = 7 par un mélange de phosphates monopotassique et disodique. On titre ensuite le sulfite en retour iodométriquement.

Mode opératoire

On ajoute à la prise (environ 0,030 g de CH_2O libre contenue dans un ballon jaugé de 100 cm^3 , 30 cm^3 d'une solution tampon à pH = 7, constituée par 18 cm^3 d'une solution de phosphate disodique N/5 (11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ /1) et 12 cm^3 d'une solution de phosphate monopotassique N/5 (9,078 g KH_2PO_4 /1), ainsi que 25 cm^3 d'une solution de sulfite N/5. On complète par de l'eau distillée à 100 cm^3 .

Après un repos de 45 minutes, nécessaire pour que tout le formaldéhyde libre ait réagi, on prélève à l'aide d'une pipette 50 cm^3 qu'on verse lentement dans 40 cm^3 d'iode N/10 acidifiés par 1,5 cm^3 d'acide sulfurique à 10 %, l'ouverture de la pipette se trouvant sous le niveau de la solution d'iode. Après une attente de 40 minutes on titre l'iode non consommé en retour par du thiosulfate.

Le sulfite étant facilement oxydé par l'oxygène de l'air, surtout en milieu neutre, il est nécessaire d'effectuer en même temps un essai à blanc sur du sulfite seul.

Calcul

Soit a cm^3 de thiosulfate N/10 nécessaires pour titrer le sulfite seul

b cm^3 le sulfite restant après réaction avec CH_2O

$$\frac{(a-b)}{10000} \cdot \frac{2 \times 30}{2} = \frac{3(a-b)}{1000} \text{ g } \text{CH}_2\text{O} \text{ libre contenu dans la prise.}$$

Vérification

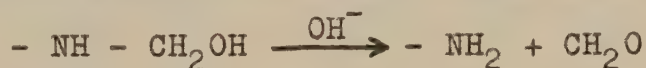
Une solution de formaldéhyde fut dosée à la fois par la méthode à l'hypoiodite de ROMIJN et la méthode iodométrique au sulfite.

Romijn	Sulfite sans tampon	Sulfite avec tampon
25 cm^3 de solution CH_2O par :		$2(a-b) \text{ cm}^3$
12,60 cm^3 I^2 N/10	12,72 cm^3 I^2	12,70 cm^3 I^2
18,9 mg CH_2O	19,1 mg	19,05 mg
Erreur :	+ 1,1 %	+ 0,8 %

Notre méthode indique des valeurs de I % trop élevées. La critique de la méthode réside précisément dans l'auto-oxydation de la solution de sulfite.

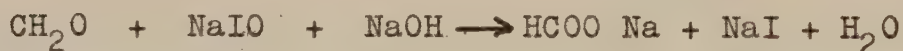
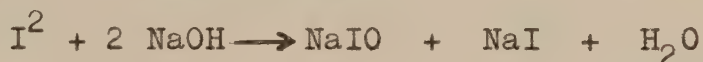
3) Somme des formaldéhydes libre et méthylolique dite formaldéhyde iodométrique

Ce dosage est basé sur la rupture de l'équilibre des fonctions méthyloliques en milieu alcalin



La méthode généralement employée (24, 29) est la méthode iodométrique de RÖMIJN (60).

On fait réagir la prise en milieu alcalin avec une solution titrée d'iode, et on titre l'iode non consommé en retour après acidification. Par suite de l'alcalinité du milieu, les groupes méthyloliques sont titrés simultanément avec le formol libre.



Nous avons adopté cette méthode dont le mode opératoire a été décrit page 25.

Vérification

Le contrôle du dosage fut vérifié sur la monométhylolurée (voir également J.I. DE JONG et J. DE JONGE (24)).

Préparation de la monométhylolurée

Selon A. EINHORN et A. HAMBURGER (32, 65).

On prépare une solution de 48 g d'urée dans 40 cm³ d'eau et contenant 0,8 g d'hydroxyde de baryum. Après avoir refroidi à 5°, on laisse couler goutte à goutte, et sous agitation, 80 cm³ d'une solution de formol à 30 %. On

maintient l'agitation jusqu'à ce que le formaldéhyde soit combiné en totalité, ce qui est vérifié par le dosage iodométrique au sulfite. On précipite alors le baryum en faisant barboter un courant de CO_2 et on filtre. Le filtrat est évaporé sous vide à 40° jusqu'à apparition de cristaux. Après avoir refroidi à température ordinaire on recueille les cristaux sur un Büchner. On recristallise deux fois dans l'alcool éthylique, lave à l'éther anhydre, et sèche à 40° sous vide.

Rendement :

10 g de monométhylglurée, PF = 110° (littérature 111°)

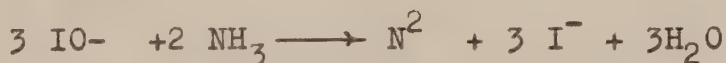
Le dosage iodométrique nous indiqua une teneur de 33,20 % CH_2O , le dosage de formaldéhyde total 33,0 % au lieu de 33,33 % valeur théorique.

Les pontages méthyléniques - CH_2 - sont stables à l'alcali.

Ceci est contraire à une observation récente de SMYTHE (66), mais J.I. DE JONG montra récemment que la méthylènediurée reste stable si on la chauffe pendant 2 heures à 35° avec de la soude 0,5 N (67). Nous avons également vérifié que l'examéthylènetétramine ne réagissait pas avec l'hypoiodite dans les conditions du dosage.

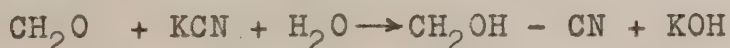
Critique :

La méthode à l'hypoiodite n'est par contre pas sélective pour le formaldéhyde, et elle n'est plus valable en présence d'autres substances oxydables, telle que l'ammoniaque.



Des corrections s'imposent alors.

Tout récemment J.I. DE JONG (67) publia une méthode au cyanure de potassium selon PFEIL et SCHROTH (68).



Après avoir fait réagir le cyanure et le formol en milieu alcalin, on titre le cyanure en retour par une

solution titrée de nitrate mercurique, en présence de diphénylcarbazone comme indicateur.

Cette méthode, qui est parvenue trop tard à notre connaissance, présente des avantages certains sur la méthode à l'hypoiodite.

CONCLUSION :

La teneur en formaldéhyde méthylolique est calculée par la différence des teneurs en formaldéhydes iodométrique et libre.

La teneur en formaldéhyde se trouvant sous forme de pontages par la différence des teneurs en formaldéhydes total et iodométrique.

III.- METHODES D'INVESTIGATIONS PHYSICOCHEMIQUES

Nous nous sommes proposés de suivre le degré de condensation de la résine dans le bain par des mesures de diffusion à la lumière et de viscosité. Certes, ces mesures ne conduiront aucunement à des considérations théoriques précises, par suite de la grande complexité des composés du bain et des fortes concentrations utilisées, mais elles nous renseigneront sur les variations du nombre et de la forme des particules.

I) Diffusion de la lumière

Nous utilisons un appareil à comparateur visuel, inspiré de celui de B.H. ZIMM (69), et soigneusement décrit par A. BANDERET et P. MEYER (70). Il permet de mesurer la distribution angulaire des intensités diffusées.

Les mesures d'intensité ont été marquées en unités arbitraires du comparateur et ne sont pas utilisables sans correction.

Nous n'insisterons pas sur la nature de ces corrections (voir 70), dont l'importance relative a été indiquée dans le tableau I.

On prendra la valeur mesurée à 45° et corrigée comme représentant le degré d'avancement de la condensation.

Purification :

Les solutions destinées aux mesures de diffusion de la lumière doivent être soigneusement débarrassées de toutes poussières qu'elles contiennent, et sont filtrées sous pression sur un filtre IENA 3G3.

2) Viscosité

Les mesures ont été faites à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald placé dans un thermostat à 25°, et effectuées 5 à 6 fois chacune. Elles sont exprimées en viscosité spécifique

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_0}$$

dans laquelle η_c représente la viscosité de la solution,

η_0 la viscosité du solvant pur c.à.d. de l'eau.

Les solutions destinées aux mesures viscosimétriques sont également purifiées par filtration sous pression sur GOOCH 3G3.

T A B L E A U N° I

Correction des intensités lumineuses diffusées

Angle λ	$\sin \lambda / 2$	Intensité lue	Réflexion (eau seule)	Intensité diffusée corrigée de la réflexion	Facteurs de correction $\frac{1}{(1+0,08 \sin^2 \lambda)}$	Intensité diffusée calculée pour la lumière polarisée et par rapport au volume éclairé à 90°
45°	0,382	45	12	33	0,945	31
60°	0,500	35	4	31	0,924	28,6
75°	0,608	18	1	17	0,970	16,5
90°	0,707	11,5	0,5	11	1,000	11
105°	0,793	10	0,5	9,5	0,970	9,2
120°	0,866	12	1	11	0,924	10,1
135°	0,923	18	6	12	0,945	11,3

L'intensité diffusée est portée sur les graphiques en fonction de $\sin^2 \lambda / 2$.

DEUXIEME PARTIE

=====

CHAPITRE II

LE PRECONDENSAT

Dans ce deuxième chapitre nous étudierons, par les moyens décrits précédemment, le précondensat dilué à l'eau, tel qu'il est obtenu en fin de la préparation, c.à.d. non muni du catalyseur acide, mais ramené à la dilution du bain d'imprégnation.

- I.- Constitutions chimique et macromoléculaire.
- II.- Conservation.
- III.- Influence du pH de départ.

I.- CONSTITUTION CHIMIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Les résultats des dosages et mesures ont été inscrits dans le tableau II. Ils ont été établis immédiatement après la préparation du précondensat.

Détails expérimentaux :

- 1) Les mesures de viscosité, et surtout de diffusion de la lumière, nécessitent des bains soigneusement dépoussiérés. Les réactifs servant à la préparation sont filtrés sous pression sur Gooch 3G3. L'urée a été dissoute dans un minimum d'eau, filtrée, puis évaporée sous vide à 40°. Ainsi, en fin de la préparation, le bain est directement prêt pour les mesures physicochimiques.
- 2) La teneur en azote est dosée par la méthode Kjeldahl.
- 3) Le pH est mesuré au pH-mètre HEITO à lecture directe, étalonné par un mélange tampon de pH connu avant chaque série de mesures.

Discussion

La teneur en formaldéhyde libre qui correspond sensiblement à II - I4 % de la teneur en formol total, est régie par la réaction d'équilibre des méthylolurées. Une faible quantité de formaldéhyde (6-10 %) se trouve déjà sous forme de pontages indosables iodométriquement.

L'augmentation assez sensible de la viscosité peut être expliquée par une association des molécules, telle qu'elle existe pour les solutions de sucre à bas PM (33).

Les mesures de diffusion de la lumière indiquent une turbidité assez faible, mais non négligeable, peu compatible avec l'existence des seules mono- et diméthylolurées moléculairement dissoutes.

II.- CONSERVATION

Les précondensats ainsi dilués sont assez stables, ce qui n'est pas le cas pour les précondensats non dilués, lesquels se troublent déjà après 15 minutes.

Le tableau III indique clairement que la constitution ne change pratiquement pas pendant 10 jours.

Les solutions se conservent assez longtemps puisqu'aucun trouble n'a pu être constaté, même après 2 ans. Détail assez curieux : la nature du verre du récipient semble jouer un rôle dans la stabilité de ces précondensats. En effet, certains verres, probablement acides, se recouvrent, en fonction du temps, d'une mince pellicule de produit résineux blanc.

En conclusion, le précondensat est formé d'un mélange de mono- et de diméthylolurée dont les rapports exacts sont difficilement calculables par suite de la présence d'une faible teneur de dérivés condensés de poids moléculaire incertain, probablement peu élevé.

III.- INFLUENCE DU pH DE DEPART

Les essais, dont le pH de départ s'étale de 7 à 8, conduisent à des bains entièrement analogues. Si on opère par contre à pH légèrement acide (6,3), on obtient des précondensats qui présentent dès la fin de la préparation une teneur en pontages méthyléniques plus élevée, ainsi qu'une diffusion à la lumière très importante (voir tableau IV). Après 20 minutes ces solutions montrent un début de précipitation.

T A B L E A U N° III
=====

Stabilité du précondensat

Age du bain	pH de départ. = 7,2 pH	CH ₂ O total	CH ₂ O libre	CH ₂ O iodométrique	Viscosité spécifique	Intensité lumineuse diffusée à 45
2 heures	7,1	95,0	10,2	88,7	0,576	35
10 jours	7,6	95,0	9,9	88,4	0,570	33

T A B L E A U N° IV
=====

Précondensat dont le pH de départ était de 6,3
(Mesures effectuées directement après la préparation).

pH final	CH ₂ O total g/l	CH ₂ O libre		CH ₂ O iodométrique		-CH ₂ OH		CH ₂		Intensité diffusée à 45
		g/l	%	g/l	%	g/l		g/l	%	
6,5	97,0	12,6	13	75,2	77,6	62,6		21,8	22,5	200

DEUXIEME PARTIE

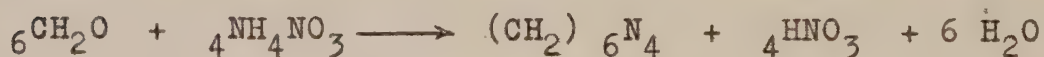
=====

CHAPITRE III

LE BAIN D'IMPREGNATION

I.- CONSTITUTION CHIMIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Juste avant imprégnation sur textile on ajoute au précondensat dilué le catalyseur acide, en l'occurrence 8 g de nitrate d'ammonium par litre. Le pH du bain, initialement à la valeur de 7, décroît alors très rapidement pour atteindre une valeur finale de 4,4 - 4,5, par suite de la réaction du nitrate d'ammonium avec le formaldéhyde libre.



L'acide nitrique ainsi libéré diminue d'une manière très notable la stabilité du bain, du fait de la réaction de condensation des méthylolurées. On retarde l'action du nitrate d'ammonium en ajoutant de l'ammoniaque, lequel consomme préférentiellement le formol libre et maintient le pH plus longtemps à une valeur supérieure à 6.

Ceci est confirmé par les résultats de nos dosages inscrits dans le tableau V.

Notons immédiatement que la somme des formaldéhydes libre et méthylolique, trouvée par le dosage à l'hypoiodite, est inexacte, puisque l'ammoniaque présent consomme également de l'iode. Nous pouvons corriger ces résultats, car tout le formol libre disparu s'est transformé en hexaméthylènetétraminé indosable iodométriquement.

Constitution du bain d'imprégnation

	CH ₂ O total		CH ₂ O libre		CH ₂ O iodométrique		-CH ₂ OH		CH ₂		Azote	Viscosité spécifique	Intensité lumineuse diffusée à 45 °
	g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%			
Bain sans catalyseur "récondensat"	97,7		10,5	10,7 %	91,5	93,5 %	81,0	83 %	6,2	6,3 %	51,2	0,585	40
Bain muni du nitrate d'ammonium et additionné d'ammoniaque													
Valeurs trouvées :	97,7		0,9	0,9 %	92						54,3	0,592	38
Valeurs corrigées	97,7		0,9	0,9 %			81,0	83 %	15,8	16,2 %	54,3	0,592	38

En effet, nous lisons sur le tableau V que la teneur en formol libre diminue de 10,5 à 0,9, c.à.d. de 9,6 g/l. La teneur en pontages méthyléniques augmente donc de 6,2 à 15,8 g/l. Certes cette correction n'est valable que si l'ammoniaque ne consomme pas le formol méthylolique - CH_2OH (81 g/l), ce qui n'est pas tellement certain.

II.- VIEILLISSEMENT DU BAIN D'IMPREGNATION

R. BERNEGGER (71) étudia la condensation de la résine dans le bain en appliquant le dosage à l'hypoiodite de Romijn). Il pensait ainsi doser la teneur en formol libre. Cet auteur constata que la teneur en formaldéhyde iodométrique de la solution baissait assez rapidement et qu'elle tendait vers une valeur d'équilibre. Il étudia corrélativement le pourcent de résine solide déposée et le degré de pénétration de la résine à l'intérieur de la fibre cellulosique.

Nous avons repris cette étude par nos propres méthodes et d'une façon plus approfondie.

Détails expérimentaux : Conduite des dosages.

Les prises, en vue des dosages chimiques, sont prélevées du bain par une pipette aussi longtemps que celui-ci conserve sa limpidité.

Mais ceci n'est plus réalisable à partir du moment où la résine commence à se déposer. Les échantillons furent alors préparés à l'avance sur le bain encore limpide, dans des ampoules tarées suivant la technique de remplissage sous vide dans un dessiccateur. La densité du bain étant de 1,057 à 20°, on calcule facilement le volume de liquide prélevé.

Tous les essais sont répétés deux fois.

Résultats et discussion

A. Premières heures

Le vieillissement fut suivi par les mesures de diffusion de lumière et de viscosité aussi longtemps que

le permettait l'état du bain. Les résultats ont été inscrits dans le tableau VI et sur les graphiques I, 2, 3 et 4.

I^a L'intensité lumineuse diffusée à 45° augmente énormément après 8 heures, à partir du moment où le pH se trouve inférieur à 6.

Ceci justifie l'addition d'ammoniaque au bain pour en assurer une plus grande stabilité, soit en forte dose au moment du départ, soit périodiquement en faibles quantités. Toutefois il ne faut non plus exagérer les doses d'ammoniaque, pour ne pas neutraliser le catalyseur acide.

Après 12 heures la valeur de l'intensité diffusée baisse par suite d'un commencement de dépôt des grosses particules.

2^a Les mesures viscosimétriques n'indiquent guère de changement au cours du vieillissement, à peine une très faible augmentation de la viscosité spécifique. Les particules possèdent donc sans doute une forme sphérique, puisque la viscosité spécifique de la solution est, pour une concentration sensiblement identique, indépendante de la grosseur des particules.

Ceci est confirmé par les travaux de E. VOGEL (34), H. STAUDINGER et K. WAGNER (33), qui attribuent aux premiers stades de la condensation une forme sphérique légèrement ovoïde.

3^a La baisse de la teneur en formaldéhyde iodométrique ne devient appréciable qu'à partir de 12 heures, et la teneur en formaldéhyde libre ne change pratiquement pas.

B. Vieillissement complet

I^a pH et teneur en formaldéhyde iodométrique

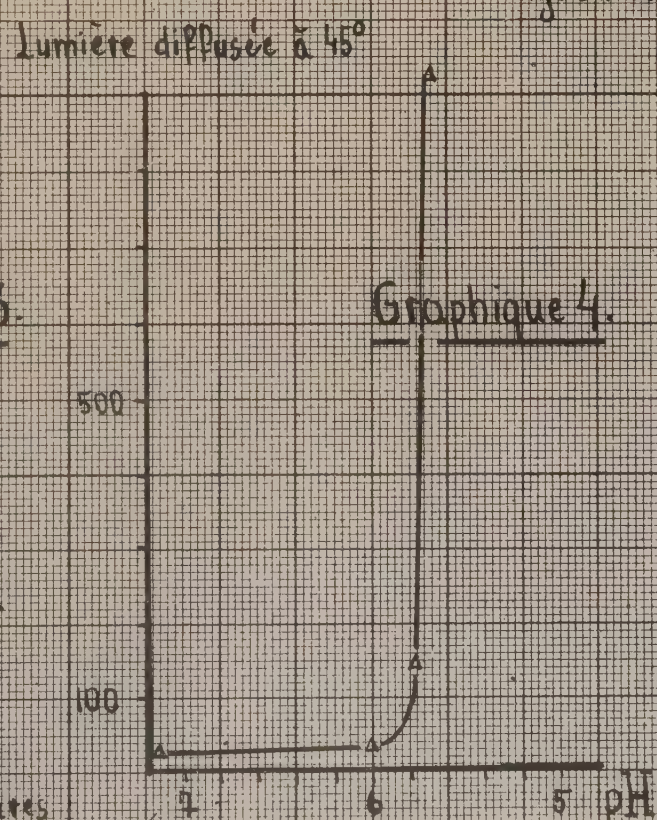
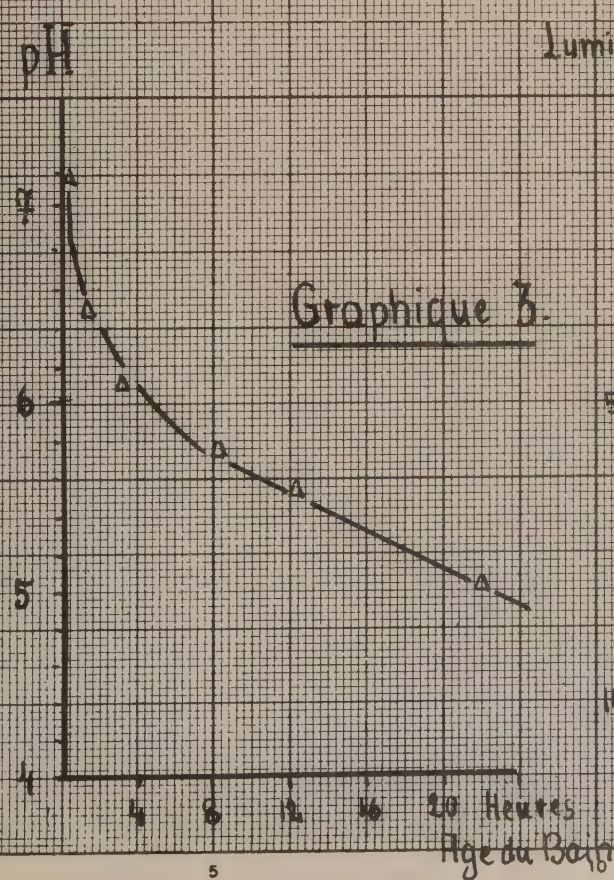
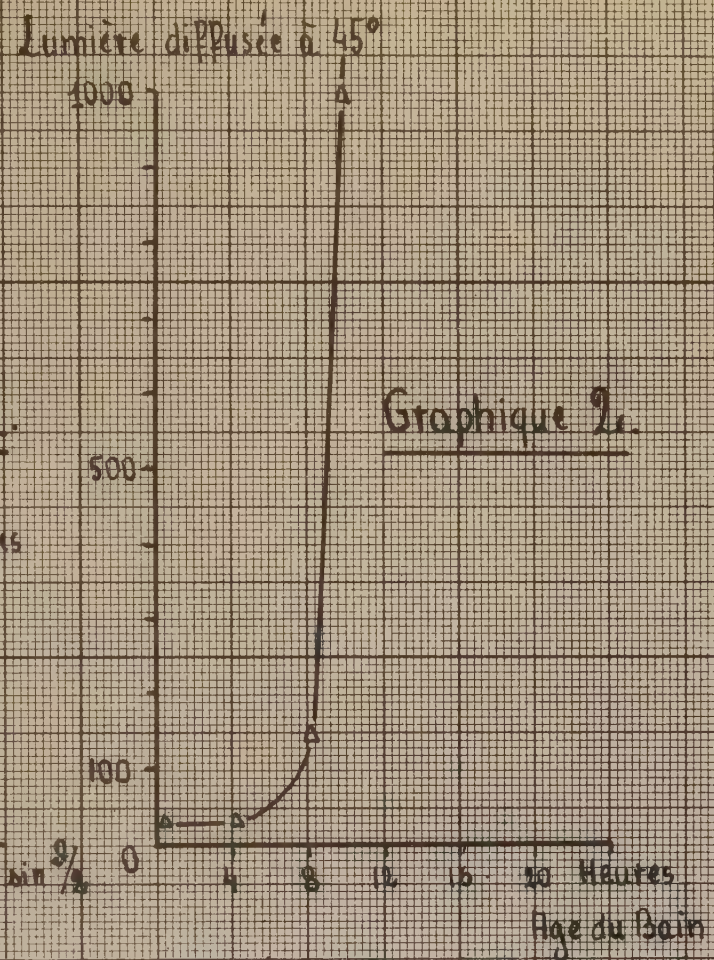
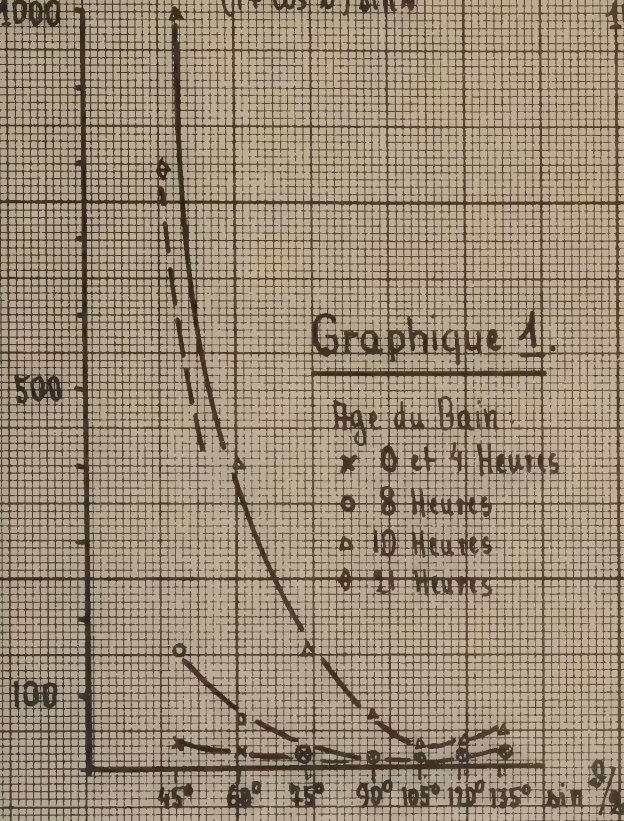
L'évolution complète d'un bain a été suivie par ces méthodes et les résultats portés sur le diagramme 5. Remarquons que si le dosage iodométrique n'est pas exact en début de condensation par suite de la présence d'ions ammonium, il le devient certainement en fin de condensation, puisque tout l'ammoniaque est transformé en hexaméthylènetétramine. Mais l'absence complète des groupes méthyloliques n'est alors pas certaine, car,

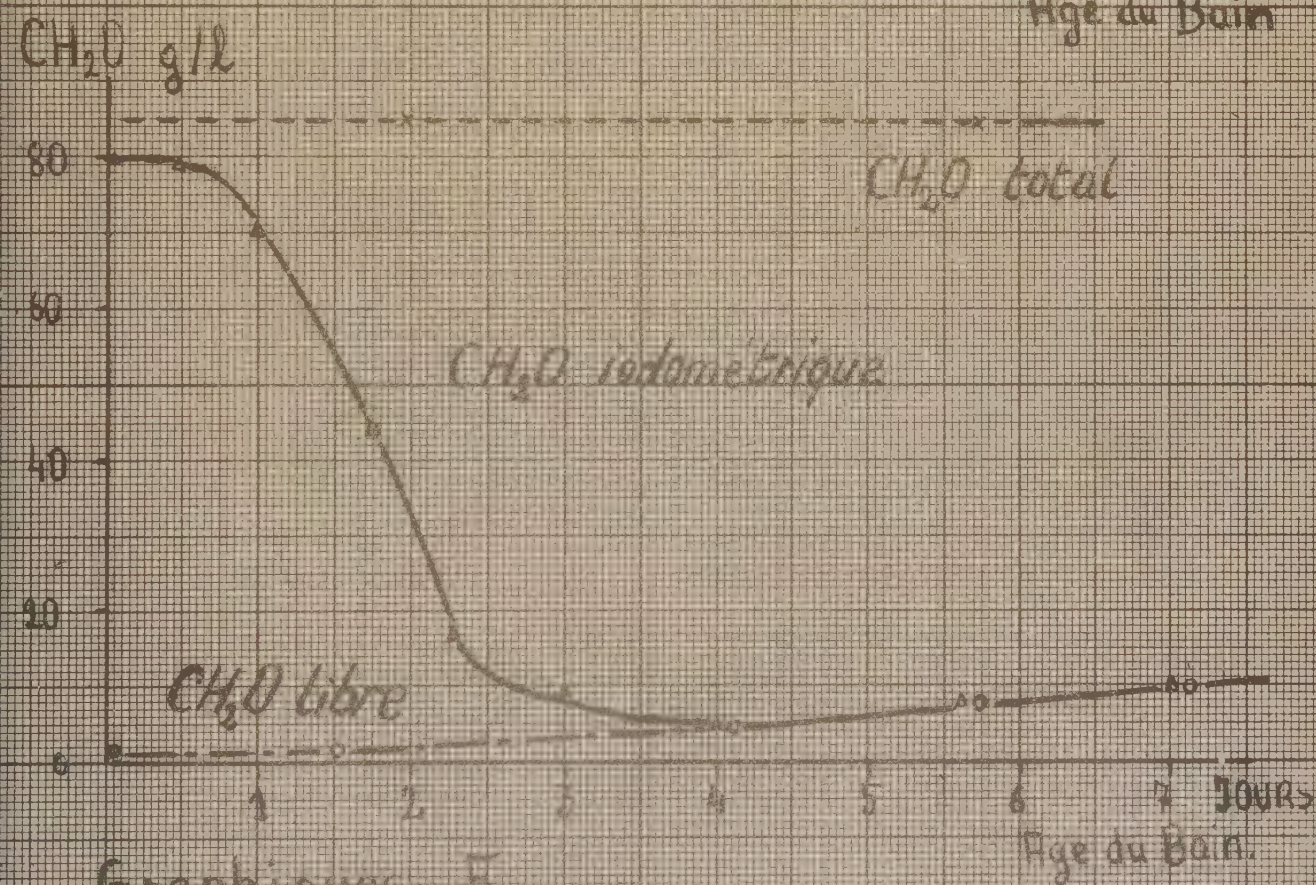
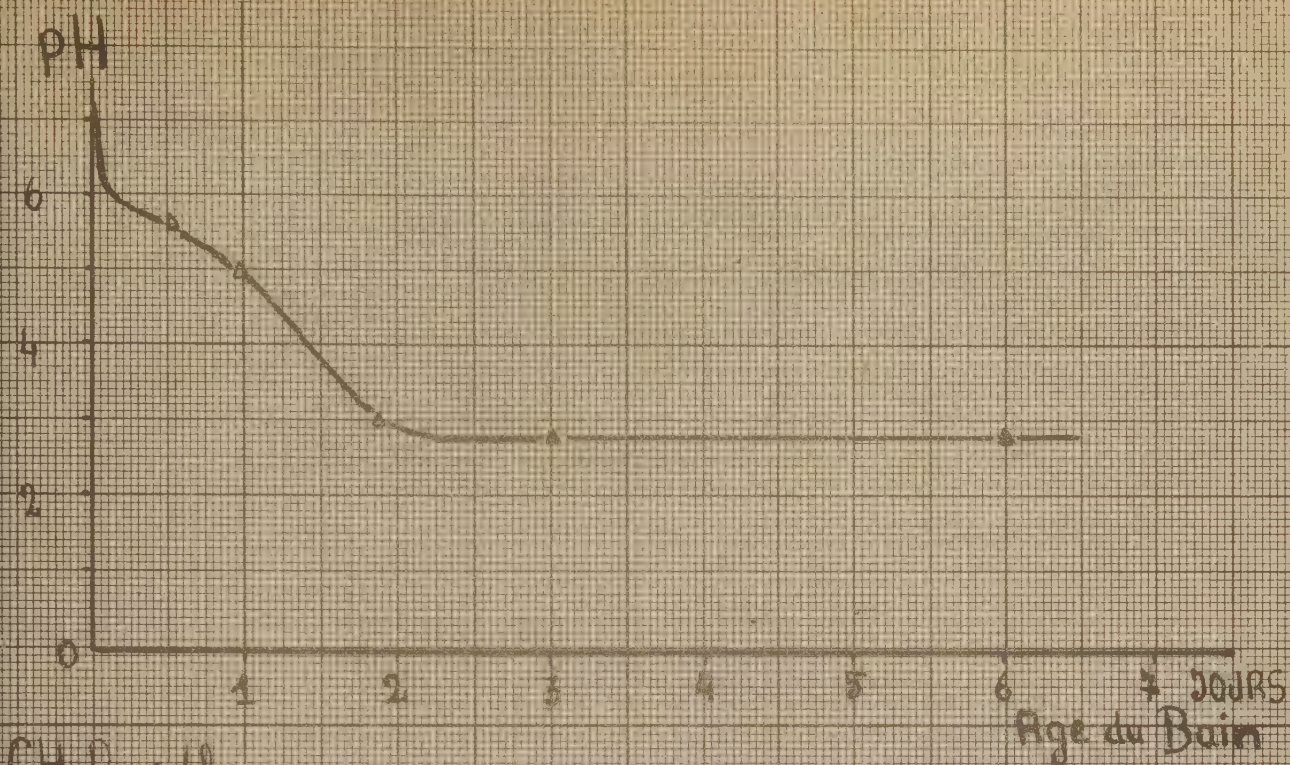
T A B L E A U N° VI
=====

Vieillissement du bain d'imprégnation pendant les premières heures

Heures	pH	CH ₂ O total g/l	CH ₂ O libre g/l	CH ₂ O iodométrique g/l	CH ₂ corrigé g/l	Viscosité spécifique	Intensité lumineuse diffusée à 45°
0	7,2	97,7	0,9	92	15,8	-	38
4	6	-	-	91,5	16,3	0,592	38
8	5,8	-	-	90,2	17,6	0,593	150
10	5,7	-	0,9	88	19,8	0,602	1.200
24	5	97,7	0,9	82,2	25	-	800

lumière diffusée : I
 $(1 + \cos^2 \theta) \sin^2 \theta$

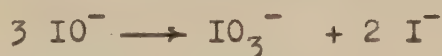




Graphiques 5

Condensation de La Résine dans le Bain.

du fait de l'insolubilité totale de la résine, le réactif ne pénètre que difficilement, ou pas du tout, à l'intérieur de celle-ci. J. DE JONG (67) note qu'avec la méthode au cyanure, publiée tout récemment, il faut au moins laisser réagir pendant 48 heures pour que tout le formol méthylolique soit dosé. Or la méthode iodométrique est alors inapplicable, car les solutions d'hypoiodite ne se conservent pas et se dismutent très rapidement en iodure et iodate (72).



Le résultat le plus intéressant est sans aucun doute la libération de formaldéhyde libre en fin de condensation. Ce formol provient nécessairement d'une forme indosable iodométriquement, pontages monométhyléniques ou diméthylèneéther, puisque le dosage du formol iodométrique se confond avec celui du formol libre.

2^a Solubilité dans les solutions salines

Certaines résines urée-formol, insolubles dans l'eau et peu condensées, se dissolvent dans des solutions salines concentrées, tel que le bromure de lithium ou le perchlorate de magnésium (43, 33).

Les tout premiers dépôts de résine que nous avons recueillis après 2 jours, sont déjà insolubles à chaud dans une solution saturée de perchlorate de magnésium. La résine se trouve donc sous forme d'un réseau très serré.

Mode opératoire

Environ 100 mg de résine sont chauffés pendant 4 heures à 80° avec 50 cm³ d'une solution contenant 70 g MgClO₄ par 100 cm³.

III.- INFLUENCE DU CATALYSEUR ACIDE SUR LE VIEILLISSEMENT DU BAIN D'IMPREGNATION

Ayant noté la grande sensibilité du bain aux diminutions de pH, nous avons modifié la vitesse de condensation en remplaçant le nitrate d'ammonium, soit partiellement, soit totalement, par des quantités stoechiométriques d'acétate d'ammonium. Par ailleurs la teneur en catalyseur fut élevée de 0,1 mole à 0,5 mole par litre de bain.

Les quatre bains différents, qui furent préparés à partir du même précondensat, contenaient respectivement:

- I. Nitrate d'ammonium seul 40 g/l
- II. $\frac{2}{3}$ NH_4NO_3 et $\frac{1}{3}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$
- III. $\frac{1}{3}$ NH_4NO_3 et $\frac{2}{3}$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$
- IV. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ seul 38,5 g/l

Les résultats ont été portés sur les diagrammes 6 et 7.

- I) La disparition du formol méthylolique est fonction de la diminution du pH. Elle est d'une extrême lenteur pour le bain IV catalysé à l'acétate d'ammonium
- 2) La libération du formaldéhyde libre n'a effectivement lieu qu'après disparition complète du formaldéhyde méthylolique, donc en fin de condensation.

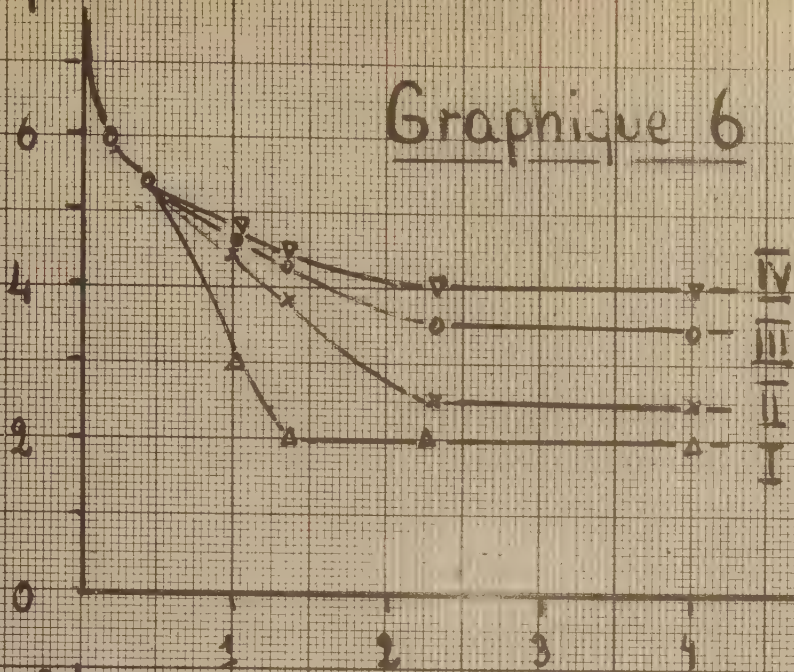
CONCLUSIONS GENERALES

- I) Les bains d'impregnation sont composés d'un mélange de mono- et de diméthylolurée, avec une faible quantité de produits condensés à bas poids moléculaire. La teneur en formaldéhyde libre est extrêmement faible.

.....

pH

Graphique 6



I. Nitrate

II. 2/3 Nitr.-1/3 Acét.

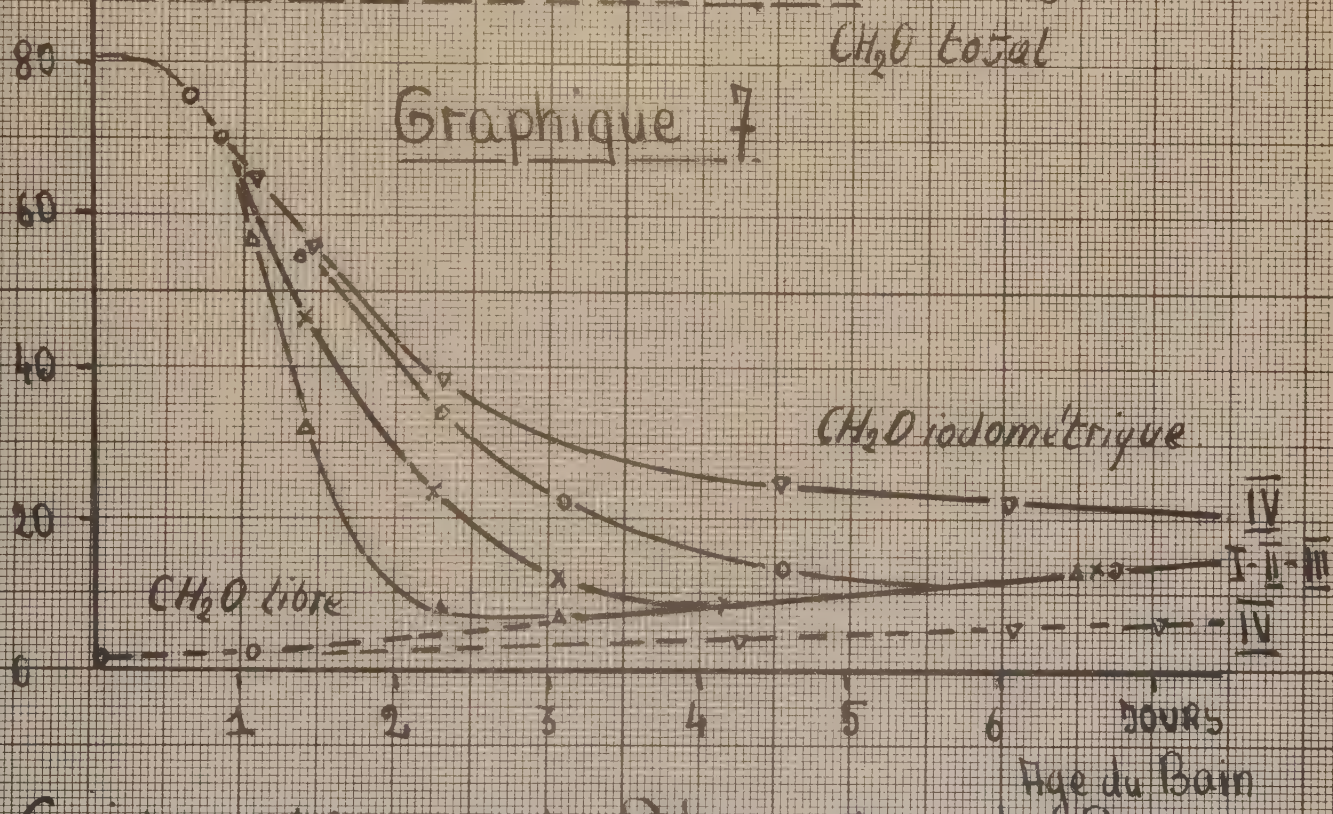
III. 2/3 Acét.-1/3 Nitr.

IV. Acétate

(0,5 moles sel NH_4/l)

CH_2O 3/l

Graphique 7



Condensation de la Résine dans le Bain :
Effet du catalyseur acide.

2) L'extrême sensibilité du bain au pH se marque déjà dans la préparation, puisqu'en milieu légèrement acide (pH 6,3 au lieu du pH habituel 7 - 7,5) on obtient des précondensats instables.

3) La stabilité du bain d'imprégnation est régie par la vitesse de libération de l'acide du catalyseur. La condensation conduit à une résine insoluble qui libère du formaldéhyde libre en fin de condensation.

---oOo---

.....

TROISIEME PARTIE

=====

AVANT-PROPOS

Ayant consacré la deuxième partie à l'étude de la résine dans le bain d'imprégnation, nous étudierons dans cette troisième partie la nature de la résine dans les fibres cellulosiques, ainsi que les changements des propriétés mécaniques qu'elle confère à la fibre. Cette étude sera effectuée sur tissus de viscose et de coton, dont le comportement au traitement infroissable est bien différent, ainsi que nous avons pu le voir dans la première partie.

Le Chapitre I sera consacré à l'étude de la résine condensée sur tissu à température ordinaire.

Dans le Chapitre II nous examinerons la condensation de la résine aux différentes températures et durées de condensation.

Dans le Chapitre III nous exposerons tous les essais qui nous ont permis de conclure à la formation de liaisons résine-cellulose et à l'absence de sthénosage au cours du traitement habituel.

Le Chapitre IV sera consacré à l'hydrolyse de la résine par l'acide polystyrolènesulfonique, étude qui nous permettra d'avancer certaines hypothèses sur la structure de la résine aux différentes températures de condensation.

TROISIEME PARTIE

=====

CHAPITRE I

CONDENSATION A TEMPERATURE ORDINAIREIntroduction

Du fait que la résine se condense très lentement dans le bain d'imprégnation à température ordinaire et à pH voisin de celui qui existe sur la fibre au cours du traitement industriel, il est logique de penser qu'une condensation analogue puisse avoir lieu si on imprègne un textile par le bain d'imprégnation et qu'on l'abandonne à température ordinaire.

En 1942 E. CERBARO (73) mentionne qu'en imprégnant un tissu cellulosique par un précondensat d'urée-formol et qu'en le séchant à température ordinaire, la perte de résine, après lavage par une solution de savon, est de 55 % après 1 jour, et qu'elle tend, après 4 jours, vers une valeur constante de 1 à 5 %, valeur qui est également atteinte si on condense à température élevée. Cette perte correspond à la proportion de résine non condensée.

Il existe depuis des brevets qui décrivent ce procédé au stade industriel (74).

Nous nous sommes proposés d'analyser de près cette condensation, en supposant qu'elle présente l'image au ralenti du processus industriel.

.....

Ce chapitre comprendra :

- I.- Méthodes expérimentales
 - A) Conduite d'un essai.
 - B) Moyens d'investigations chimiques.
 - C) Moyens d'investigations mécaniques.

- II.- Influence du support cellulosique sur la condensation à température ordinaire.

- III.- Influence du catalyseur acide sur la condensation à température ordinaire.

I.- METHODES EXPERIMENTALES

A) Conduite d'un essai

Tous nos essais de traitement infroissable sont effectués sur les mêmes tissus de fibranne et de coton.

Ces deux tissus présentent les caractéristiques mécaniques suivantes :

	<u>Viscose Fibranne</u>	<u>Coton blanchi</u>
Armure	Toile	Toile
Compte en chaîne	20,5 (20-21)	31,2 (30-32)
Duitage	17 (16-18)	25 (24-26)
Numéro chaîne	19,9 (17,2-21,8)	50 (46,7-67,1)
Numéro trame	19,4 (18,1-23,9)	58,9 (43,4-66,2)
Poids au m ²	201,6 g	114,1 g

Le tissu sec est imprégné pendant 2 minutes par le bain d'imprégnation, exprimé au foulard à 90-100 %, puis séché à température ordinaire en le suspendant horizontalement. Le séchage en position horizontale conduit à une meilleure répartition de la résine dans le tissu.

L'échantillon sec est ensuite transporté dans une chambre, conditionnée à $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ et dont l'atmosphère est à $65 \% \pm 2 \%$ d'humidité relative, où seront effectués par la suite les mesures mécaniques ainsi que les prélèvements par pesée pour les dosages.

B) Moyens d'investigations chimiques

I) Mesure du pH de l'extrait

La méthode classique consiste à imprégner le tissu d'eau distillée et bouillie (Rapport I : 10) pendant 20 minutes, puis à mesurer au pH-mètre le pH de l'extrait aqueux (75, 76).

Nous avons légèrement modifié cette méthode en utilisant une solution de bromure de sodium N/10. En effet la méthode à l'eau distillée est peu précise à des pH de 5 à 7.

Méthode : On additionne 30 cm³ d'une solution NaBr N/10 à 3 g de tissu et on laisse reposer 20 minutes. Le pH de l'extrait est mesuré au pH-mètre Heito.

Contrôle : Des essais comparatifs furent effectués avec de l'eau, ainsi qu'avec des solutions de bromure de sodium à titre différent (tableau VII).

TABLEAU VII

=====

Mesure du pH de l'extrait

	Solution seule	Viscose non traitée	Viscose infroissable non lavée
H ₂ O bidistillé	5,9-6,4	5,9-6,2	3,55
NaBr N/100	6,2	6,18	3,55
NaBr N/10	6,2	6,18	3,55

2) Teneur en formaldéhyde total

On opère en hydrolysant le formaldéhyde par traitement aux acides.

On peut doser le formol soit directement dans le bain d'hydrolyse, par exemple gravimétriquement au dimédon (76) (mais cette méthode est peu précise), soit en distillant et le dosant dans le distillat (57, 58, 77).

L'hydrolyse doit être conduite de manière à ce que la cellulose ne conduise pas à des aldéhydes qui distillent également et faussent les résultats. On vérifie donc, par un essai à blanc sur de la cellulose non traitée, l'absence de ces produits.

T.N. KLEINERT et J. BAUER (78) publient une méthode d'hydrolyse par une solution saturée de chlorure de zinc, qui dissout la cellulose sans la dégrader, laquelle est suivie d'une distillation du formol libéré. Ces mêmes auteurs (79) mirent au point une méthode d'analyse rapide du formaldéhyde fixé dans la cellulose, par décomposition totale de la fibre à

l'acide phosphorique et dosage colorimétrique du formol à l'acide chromotropique.

Nous avons repris la méthode déjà utilisée pour les bains et qui consiste à hydrolyser la résine par de l'acide phosphorique et à distiller le formol libéré. Cette méthode ne fournit pas de produits de distillation de la cellulose dosables iodométriquement, comme le prouvèrent des essais à blanc sur du coton et de la viscose non traités.

Nous verrons au chapitre III que notre méthode permet également de doser le formol sthénosé, c.à.d. lié chimiquement à la cellulose.

3) Teneur en formaldéhyde iodométrique

Notons dès à présent que ce dosage n'indique que la teneur en formaldéhyde méthylolique, la teneur en formaldéhyde libre volatil étant trop faible pour pouvoir être mesurée.

Nous utilisons la méthode mise au point sur le précondensat et légèrement modifiée.

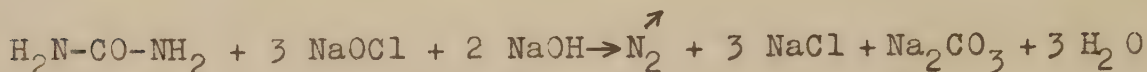
1° En effet l'iode libéré en fin de dosage, au moment de l'addition de l'acide à la solution d'hypoiodite, est facilement absorbé par la cellulose et n'est que difficilement titré par le thio-sulfate. On est ainsi obligé de transvaser l'hypoiodite restant dans un autre récipient, de rincer le tissu à l'eau jusqu'à absence de toute trace d'hypoiodite, et de titrer l'iode dans les liqueurs ainsi rassemblées après acidification.

2° Un essai comparatif s'impose sur l'échantillon non traité, car il est bien connu que l'hypoiodite permet de doser les fonctions aldéhydiques de la cellulose (80). Cette réaction est très lente et correspond par exemple pour la viscose, après 15 minutes, à la consommation d'iode équivalente à 0,04 % CH_2O par rapport au poids du tissu conditionné.

4) Teneur en azote

La méthode classique consiste à doser l'azote par la méthode Kjeldahl, après dégradation totale de la fibre. Mais cette méthode n'est pas toujours applicable par suite de la présence de colorants sur la fibre.

W. ERNST et M. SORKIN (58) dosent uniquement l'azote de l'urée après démontage de la résine par l'acide sulfurique à l'aide de la méthode volumétrique de VAN SLYKE (81).



S. KÜNDIG (57) reprend la méthode Kjeldahl sur la liqueur acide de démontage.

Nos tissus initiaux ne contenaient pas d'azote, de sorte que nous avons pu utiliser la méthode classique de Kjeldahl.

5) Solidité au lavage

La résistance au lavage, non seulement importante pour les articles dits "lavables", permet également d'apprécier le degré de condensation de la résine. Il faut noter que la perte au lavage affecte aussi bien la résine située à la surface de la fibre, que celle localisée à l'intérieur.

W.J. CAMERON et T.H. MORTON (8), D.D. GAGLIARDI et J.J. GRUNTFEST (51), R.F. NICKERSON (23), H.W. BEST-GORDON (82), et récemment encore E. ELÖD (83) montrèrent que la plupart des tissus traités infroissables présentent une perte progressive de résine en fonction de lavages répétés. La perte au lavage ne dépend pas de la quantité de résine déposée, mais uniquement de sa nature. Certains de ces auteurs, dont CAMERON et MORTON, pensent que le lavage n'affecterait que la résine non liée chimiquement à la fibre, la résine liée étant retenue, d'autres, comme ELÖD, supposent que le lavage n'enlèverait que les petits agrégats de résine ("Nur die kleinen Aggregate") (83).

Les lavages sont généralement effectués à chaud avec des solutions diluées de savon et de carbonate de sodium (8, 51, 23, 82). E. ELÖD (83) opère à pH neutre avec une solution de 1 à 2 g de Nekal B X par litre (5 minutes à 40°).

Nous n'effectuons pas une mesure de résistance au lavage proprement dite, mais plutôt un test de solidité de la résine à l'eau.

Les tissus sont traités pendant 24 heures à l'eau courante froide. La perte de résine est déterminée par un dosage d'azote avant et après lavage.

C) Moyens d'investigations mécaniques

I) Angle de froissage

Lorsqu'on compare les méthodes employées dans les différents pays et dans la littérature (I, 45), on constate que l'appareil de mesure, la charge sur le tissu plié, le temps de charge, ainsi que le temps de récupération après décharge, sont partout différents. C'est pourquoi il est extrêmement difficile, sinon impossible, de comparer avec exactitude les résultats de la littérature.

Nous utilisons le WRINKLE RECOVERY TESTER de la MONSANTO CHEMICAL CO (84, 85, 86), appareil très pratique et d'usage courant aux Etats-Unis.

Mode opératoire :

On découpe sur le tissu 8 à 10 éprouvettes de 1,5 x 5 cm dans le sens de la chaîne ou de la trame, à plus de 2 cm des lisières, et en différentes parties, de manière que les mesures soient les plus représentatives possibles.

L'éprouvette est pliée et chargée d'un poids de 681 g (1,5 lb) pendant 5 minutes. Après quoi l'échantillon est placé dans l'appareil de mesure d'angle, un côté de l'angle de pliure étant fixé, l'autre libre, et pendant verticalement. On lit l'angle de froissage après 5 minutes.

Toutes nos mesures d'angle sont effectuées dans le sens de la chaîne.

Erreur : $\pm 1^\circ$ près.

Conditionnement :

Il est bien connu que la résistance au froissage d'un textile infroissable et placé dans un local conditionné, s'améliore lentement et n'atteint sa valeur définitive qu'après 8 jours. Cela n'est pas dû à une condensation subséquente (Nachkondensation) de la résine, mais à une reprise par suite du conditionnement. E. ELÖD et M. KRAMER (7) montrèrent que l'échantillon non traité, mais ayant subi le même traitement thermique, présente une augmentation analogue.

Ainsi nous n'opérons qu'après 8 jours de conditionnement.

2) Résistance à la traction

Les essais dynamométriques ont été réalisés, dans la direction chaîne uniquement, sur un dynamomètre LHOMME et ARGY (87).

On opère sur 5 éprouvettes, larges de 5 cm, la distance séparant les deux mâchoires du dynamomètre étant de 10 cm, et la tension préalable de l'éprouvette égale au poids de 0,5 m² de tissu, c.à.d. 100 g pour la viscose, 57 g pour le coton.

La résistance à la rupture est exprimée en Kg, l'allongement à la rupture en % de la longueur initiale

Pour les tissus qui subissent des rétrécissements ou des étirages au cours des différents traitements, il importe de compter le nombre de fils de chaîne au centimètre pour chaque série d'essais. La résistance définitive est toujours corrigée par rapport au compte en chaîne du tissu initial non traité, c.à.d. 20,5 pour la viscose, 31 pour le coton.

II.- EFFET DU SUPPORT CELLULOSIQUE SUR LA CONDENSATION A TEMPERATURE ORDINAIRE

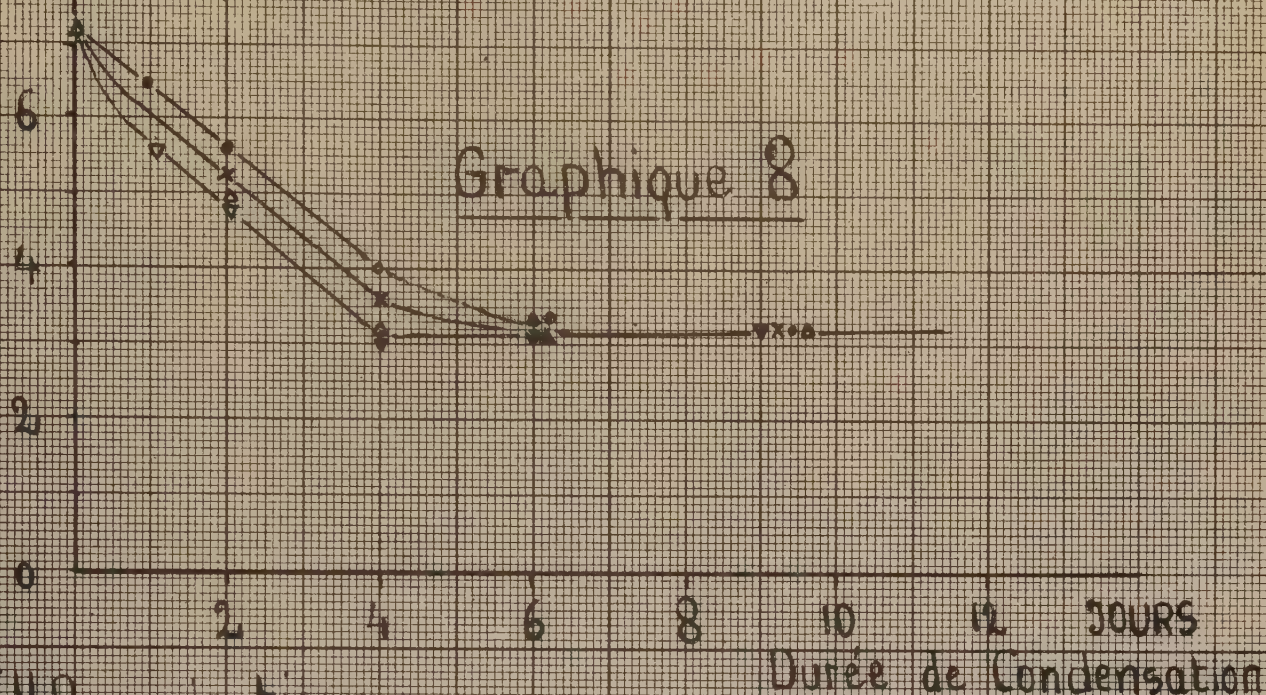
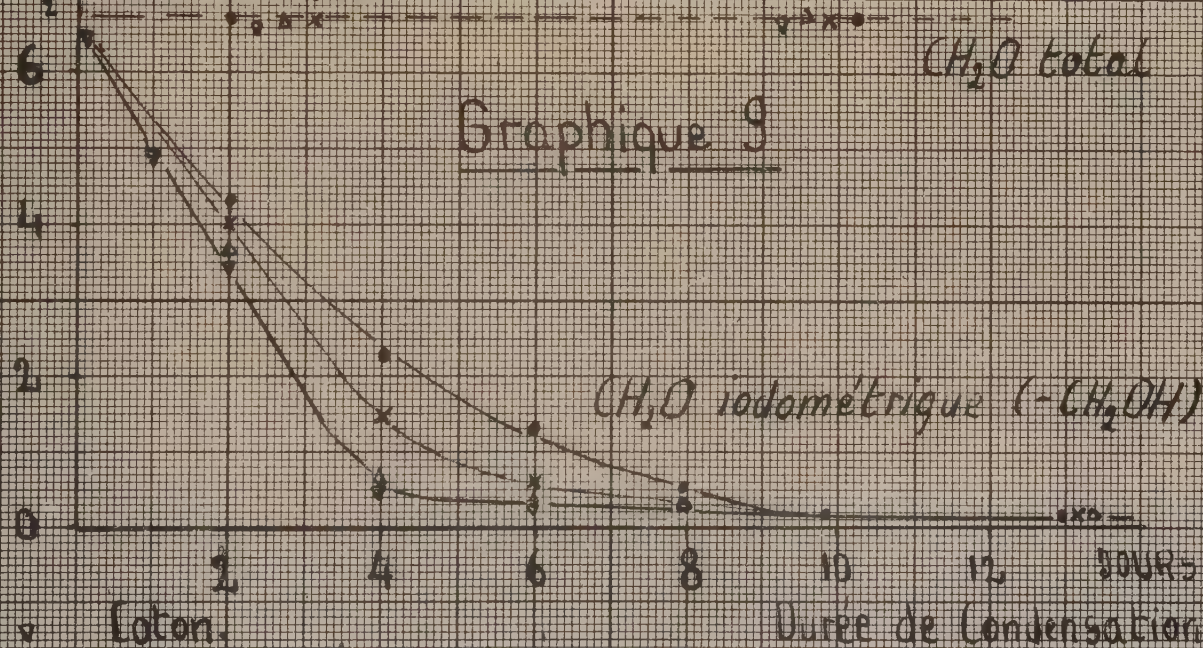
A) Viscose et coton

Un premier essai de condensation à froid fut réalisé sur les échantillons de coton et de viscose, à partir d'un même bain d'imprégnation.

Résultats :

- I) Les résultats des mesures de pH et des dosages iodométriques, portés dans les graphiques 8 et 9, montrent que la réaction de condensation sur viscose retarde au moins de 3 jours par rapport à celle du coton. Le pH atteint une même valeur finale et le dosage du formol iodométrique tend vers la même valeur limite (0,08 - 0,1 % de CH₂O), qui ne correspond donc pas entièrement à la correction due au support cellulosique (0,04 %). Cette valeur n'est pas occasionnée par la présence de formaldéhyde libre, puisqu'elle ne

pH de l'extrait

 CH_2O sur le tissu.

- Δ Coton.
- ◻ Coton traité à la soude.
- x Coton carboxyméthylé.
- Viscose.

Condensation à froid:

Effet du support cellulosique.

change pas pour le tissu lavé à l'eau froide courante pendant 24 heures.

- 2) La résistance au lavage a été mesurée après 3 semaines de conditionnement. Les dosages d'azote avant et après lavage indiquent une perte de résine identique pour les 4 échantillons et variant de 13 à 15 %.

Notons que le pour-cent d'hexaméthylènetétramine contenu dans la résine et soluble dans l'eau est de 4 à 5 %.

Nous ne saurions indiquer si la perte restante ne provient d'une attaque de la résine par le catalyseur acide, comme le proposent L.A. FLUCK et ses collaborateurs (48), lesquels mirent en évidence une augmentation de la perte au lavage pendant le conditionnement, ou simplement au fait qu'une partie de la résine est insuffisamment condensée.

Toutefois nous n'avons pas pu observer un changement notable de la résistance au lavage après 1 an.

- 3) Les résistances au froissage et à la traction (graphique IO et II) ne se modifient plus à partir du moment où tout le formaldéhyde méthylolique s'est transformé en pontages méthyléniques.

Elles sont sensiblement identiques à celles des tissus traités selon le procédé habituel de condensation à chaud (voir chapitre II).

Discussion :

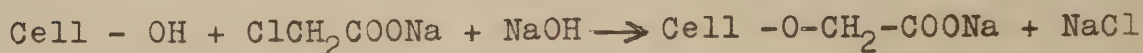
Le ralentissement de la réaction de condensation de la résine sur la viscosité peut être expliqué par l'effet tampon des groupes carboxyliques de la cellulose, très abondants dans la cellulose régénérée. En effet la détermination des groupes $-COOH$ par titration potentiométrique à la soude N/100, en présence de bromure de sodium (88), nous indique : pour la viscosité I groupe $-COOH$ par 183 groupes glucosidiques, pour le coton I groupe par 2500 groupes glucosidiques.

Si cette hypothèse se révèle exacte, nous devons observer un ralentissement analogue sur le coton dont nous avons fixé autant de groupes carboxyliques.

Il se pourrait, d'autre part, que l'amélioration de la résistance dynamométrique sur viscosité serait en partie due au ralentissement de la réaction de condensation.

B) Essai comparatif sur le coton carboxyméthylé

On peut introduire des groupes carboxyliques sur le coton par carboxyméthylation. En imprégnant le coton par une solution d'acide monochloracétique à 5 % (exprimage à 100 %), puis en le traitant pendant une heure et à froid par une solution de soude à 32 % (89), nous avons pu fixer un groupe carboxyméthylé par 250 à 270 groupes glucosidiques, suivant le schéma réactionnel suivant:



Ainsi nous refaisons, comparativement à la viscose et au coton, une série de condensation à froid sur le coton carboxyméthylé. Ce dernier tissu présente cependant, par suite du traitement à la soude, une diminution de la résistance au froissage et une augmentation de la résistance dynamométrique, de sorte qu'un essai comparatif s'impose également sur un échantillon de coton uniquement traité à la soude aux mêmes conditions (voir tableau VIII).

Résultats et discussion

Il ressort des graphiques 8 et 9 que l'effet tampon d'un grand nombre de groupes carboxyliques ou carboxyméthyliques retarde la réaction de condensation de la résine à température ordinaire.

Mais ce ralentissement ne conduit aucunement à une amélioration de l'angle de froissage, ni de la résistance à la traction (voir tableau VIII et graphiques IO et II).

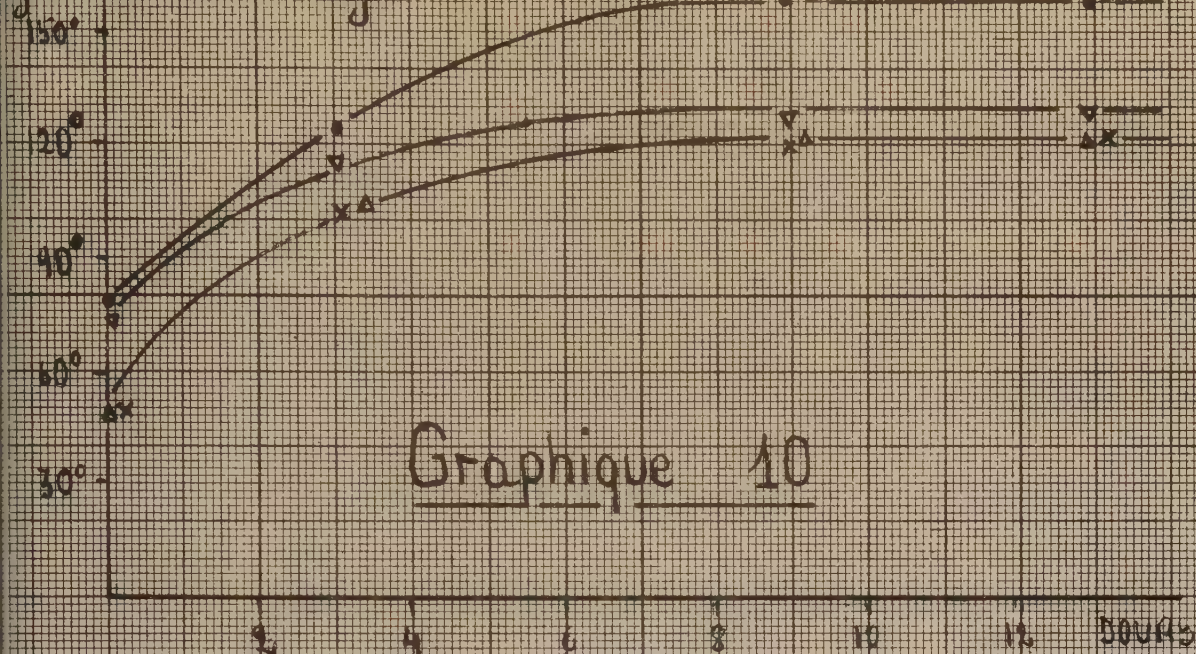
Partie expérimentale

I) Dosage des groupes carboxyliques

Principe : Nous avons exécuté le dosage des groupes carboxyliques de la cellulose par titration potentiométrique, selon la méthode mise au point par C.C. UNRUH et ses collaborateurs (88). On opère en présence de bromure de sodium pour permettre un échange de cations sur les groupes carboxyliques :

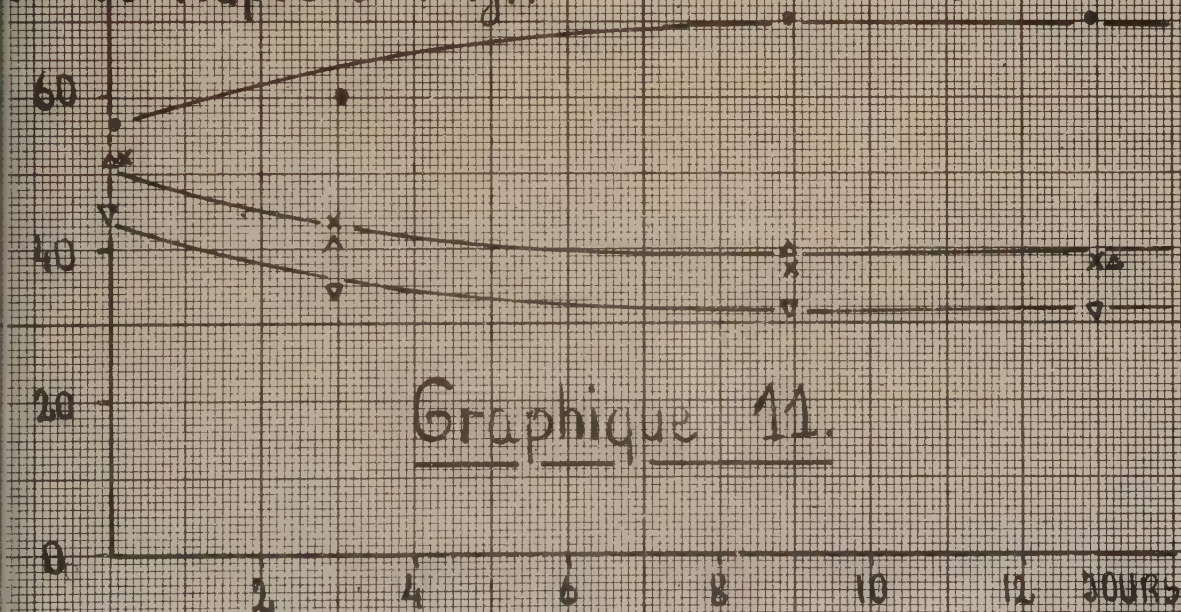


Angle de Froissage.



Graphique 10

Force de Rupture (kg).



Graphique 11.

▽ Coton.

Δ Coton traité à la soude.

x Coton carboxyméthylé.

• Viscose.

Condensation à froid:

Effet du support cellulosique.

Réaction de condensation sur tissus à température ordinaire

Echantillon	Nombre de groupes glucosidiques pour un groupe carboxylique	Durée de la réaction de condensation (d'après le formol iodométrique)	Angles de froissage (°)		Force à la rupture (en kg.)		Allongement à la rupture (%)	
			Initial	Fin de condensation	Initial	Fin de condensation	Initial	Fin de condensation
Coton	2.500	4 jours	73	130	45,8	33,2	10,3	8,5
Coton traité à la soude	3.500	4 jours	49,5	126,5	53	40,5	18	11
Coton carboxyméthylé	250 - 270	6 jours	49	127	53,6	40,0	18	11
Viscose	183	8 jours	76	162	58,6	75,0	21	15,5

Mode opératoire

a) Prétraitement :

En vue de libérer les groupes -COOH des cation éventuellement fixés sur la cellulose, on agite l'échantillon de tissu effiloché avec une solution d'acide chlorhydrique N/10 (100 cm^3 par g de cellulose) pendant 2 heures. Ce traitement est répété une seconde fois. On lave à l'eau distillée exempte de CO_2 jusqu'à neutralisation totale et sèche les échantillons sous vide sur P_2O_5 .

b) Dosage :

L'échantillon qui pèse environ 1 g est placé dans 100 cm^3 d'une solution normale de bromure de sodium. On chasse le gaz carbonique dissout, en faisant passer pendant 15 minutes un courant d'azote et titre l'acide libéré par une solution titrée de soude N/100, en suivant la titration au pH-mètre Heito. On effectue également un essai à blanc sur le bromure de sodium seul (voir graphique I2).

Le résultat final est exprimé par le nombre de restes glucosidiques pour une fonction carboxylique.

2) Carboxyméthylation du coton

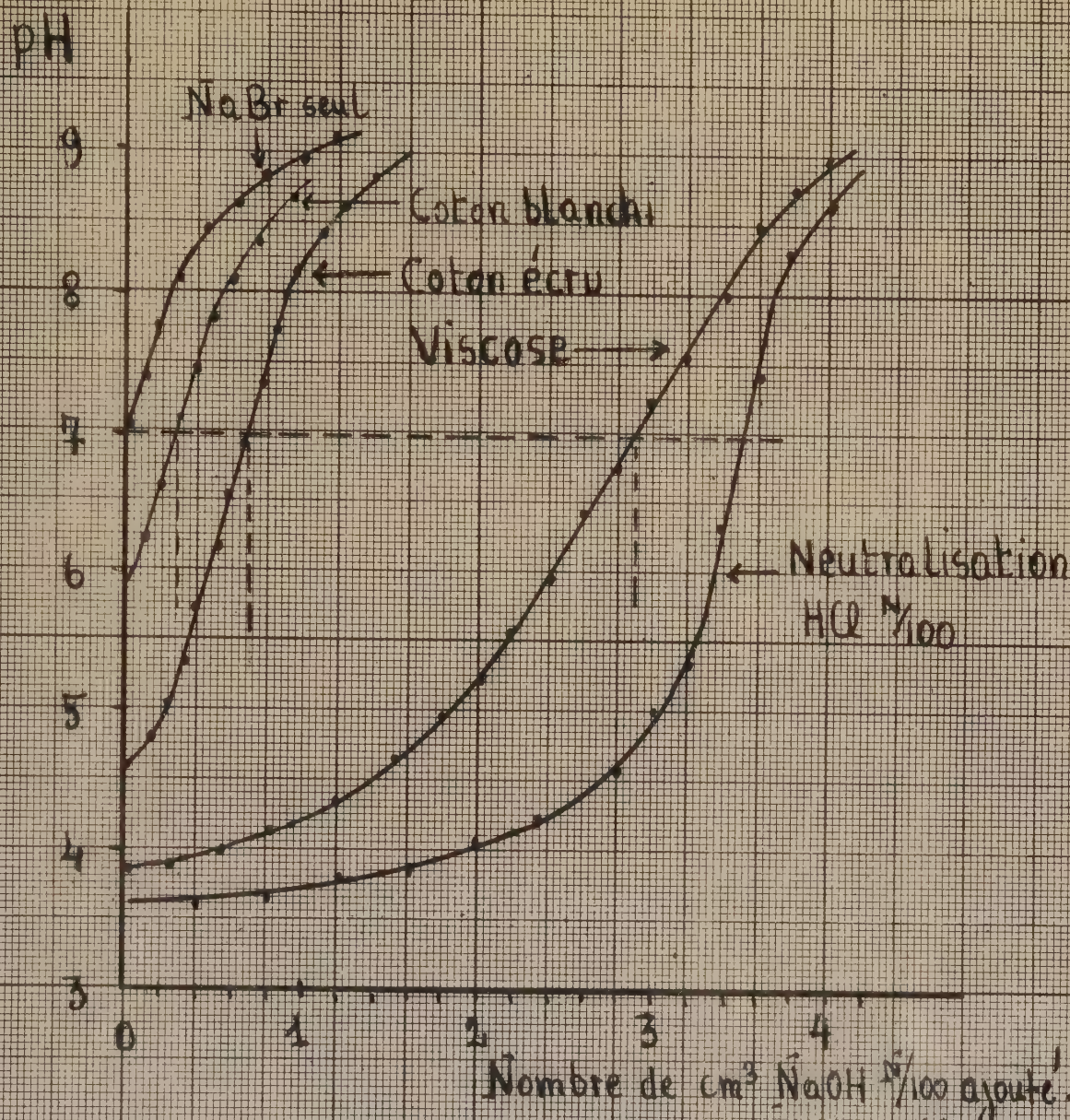
Principe : Le procédé mis au point par G. DAUL, R. REINHARDT et D. REID (89) consiste à imprégner le coton avec une solution d'acide monochloracétique et de traiter à la soude concentrée.

En faisant varier les concentrations en réactifs, ainsi que les conditions de durée et de chauffage de la réaction à la soude, on peut fixer jusqu'à 1 groupe carboxyméthyle par 2 groupes glucosidiques.

Mode opératoire :

Nous avons choisi les concentrations en réactifs et les durées de réaction de manière à fixer autant de groupes carboxyméthyliques sur le coton qu'il y en a sur la viscose.

Le coton (sous forme d'un ruban de 20 cm de large et 20 m de long) est traité par une solution à 10 % d'acide monochloracétique et exprimé au taux de 100 %. On le fait ensuite réagir pendant 60 minutes et à froid par une solution de soude à 33 %. Cette



Titration potentiométrique
des groupes carboxyliques de la cellulose.

Graphique 12

($\delta = 1.071$)

opération doit être effectuée d'une manière très homogène et nous avons obtenu la meilleure répartition de groupes carboxyliques en opérant avec la machine à circulation de bain B. THIES.

Le tissu est ensuite lavé à l'eau, acidifié par une solution diluée d'acide acétique, et rincé à l'eau jusqu'à absence d'acidité.

Teneur en groupes carboxyméthyliques : I par 250 à 270 groupes glucosidiques.

Un deuxième échantillon de coton est uniquement traité par la solution de soude dans la machine Thies.

III.- EFFET DU CATALYSEUR ACIDE SUR LA CONDENSATION A TEMPERATURE ORDINAIRE

Le ralentissement de la réaction de condensation à froid peut également être atteint en modifiant l'acidité du catalyseur.

Une étude analogue à celle exécutée sur le bain d'imprégnation, dans laquelle nous avons remplacé le nitrate d'ammonium par des quantités stoechiométriques d'acétate d'ammonium, est réalisée sur le coton.

Nous utilisons 3 bains différents qui sont préparés à partir du même précondensat initial et qui contiennent respectivement par litre de solution :

Bains	NH_4NO_3	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$
I	8 g (0,1 mole)	0
II	4 g (0,05 mole)	3,84 g (0,05 mole)
III	0	7,68 g (0,1 mole)

.....

Résultats et discussion

I) Degré de condensation de la résine d'après le pH et le taux de formol méthylolique

Les graphiques I3 et I4 montrent un ralentissement assez notable de la réaction de condensation en présence d'acétate d'ammonium. La résine du tissu imprégné par le bain III (Acétate NH_4 seul) ne se condense pas entièrement puisqu'elle contient encore environ 20 à 25 % du formaldéhyde sous forme de groupes méthyloliques.

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés lors de la condensation de la résine dans le bain d'imprégnation en présence d'acétate d'ammonium (voir chapitre II de la deuxième partie).

2) Résistance au lavage

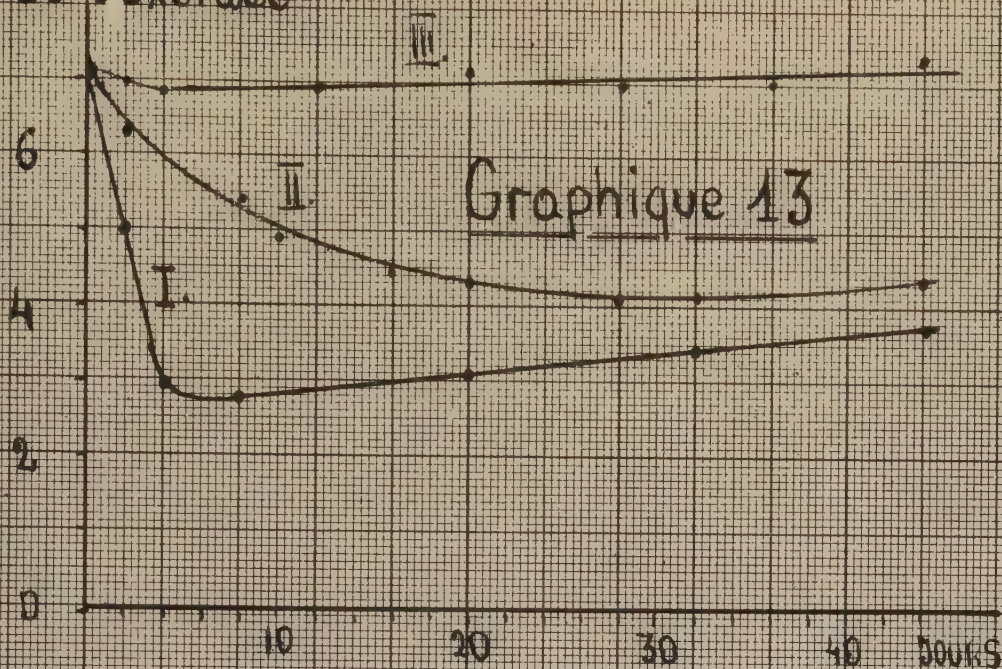
Comme indiqué dans le tableau IX, les résistances au lavage, effectuées après 35 jours de conditionnement, permettent de différencier les trois résines. La résine de l'échantillon III (Acétate seul) est presque entièrement enlevée. Nous remarquons également sur le tableau X, que la partie de résine soluble est plus riche en fonctions méthyloliques que la partie résistant à l'eau, ce qui est entièrement normal. Il est toutefois intéressant de noter que le taux de formol méthylolique fixé sur la résine restante ($\text{I-CH}_2\text{OH}$ pour 5,3 $-\text{CH}_2-$) est légèrement inférieur à celui du dérivé de STAUDINGER et WAGNER (34) qui représente le premier dérivé insoluble dans l'eau au cours de la condensation en milieu légèrement acide ($\text{I-CH}_2\text{OH}$ pour 3-4 $-\text{CH}_2-$).

Pour des résines partiellement condensées, la résistance au lavage est donc essentiellement conditionnée par le taux de formaldéhyde méthylolique.

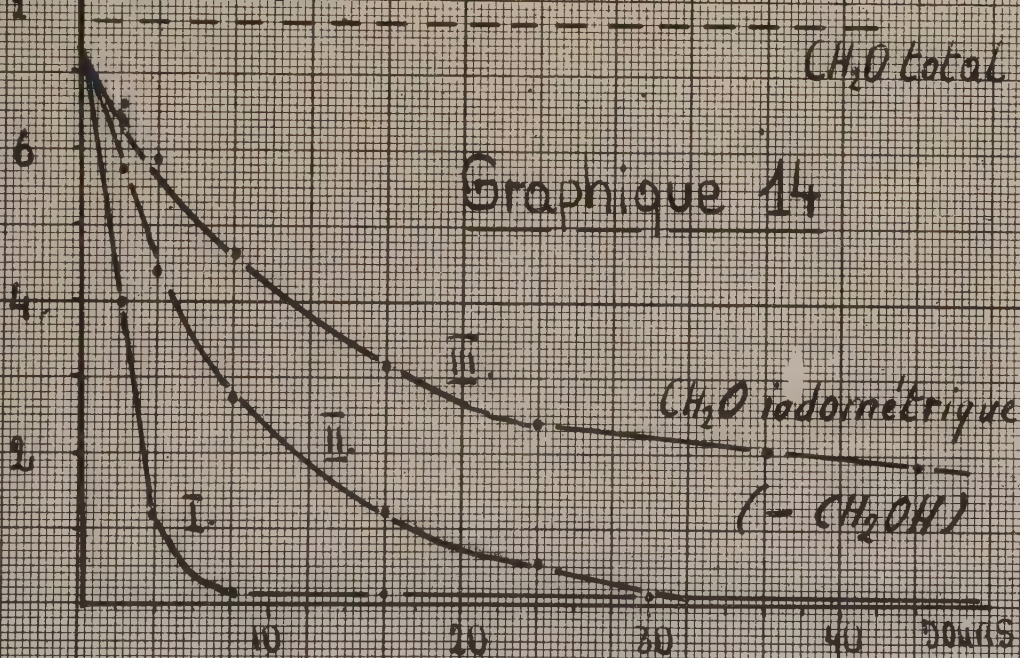
3) Résistance au froissage et à la traction

On constate sur les graphiques I5 et I6 que l'augmentation de la résistance au froissage et la diminution de la résistance à la traction vont de pair avec la diminution de la teneur en formaldéhyde méthylolique, et ne se modifient plus à partir du moment où tout le formol se trouve sous forme de pontages méthyléniques. Les valeurs finales ne sont pas les mêmes et dépendent de la nature du catalyseur (tableau XI).

pH de l'extrait

%CH₂O

sur le tissu



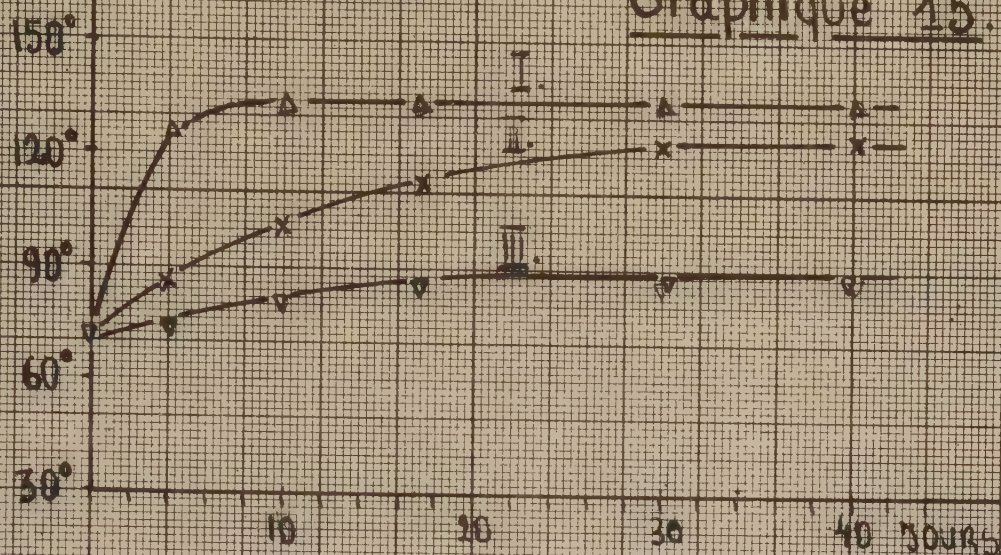
- I. Nitrate.
- II. Nitrate-Acétate.
- III. Acétate.

Condensation à froid:

Effet du catalyseur acide.

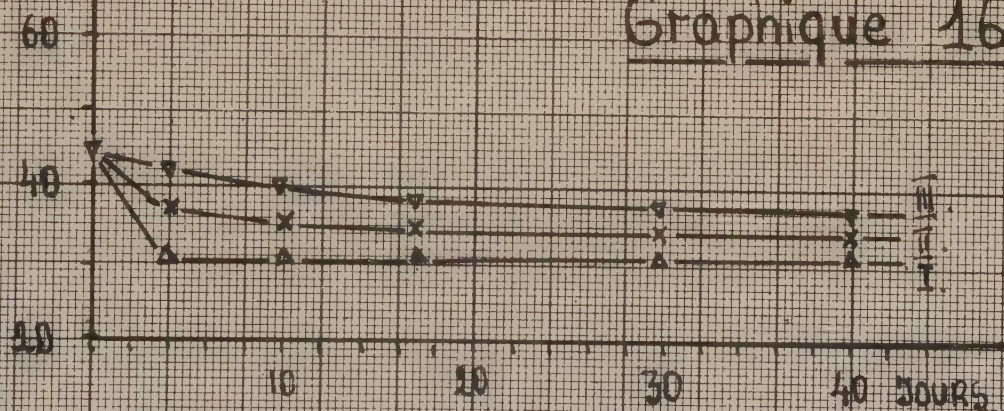
Angle de Froissage

Graphique 15.



Force de Rupture (Kg)

Graphique 16.



I. Nitrate.

II. Nitrate-Acetate.

III. Acetate.

Condensation à froid:

Effet du catalyseur acide.

TABLEAU N° IX

=====

Résistance au lavage des tissus condensés à froid

Catalyseur	% Azote (Poids du tissu conditionné)		Perte de résine au lavage	Angle de froissage (Initial : 73°)	
	Avant lavage	Après lavage		Avant lavage	Après lavage
I Nitrate	4,27	3,72	13 %	136 °	133 °
II Nitrate-Acétate	4,22	3,59	15 %	125 °	121 °
III Acétate	4,25	1,23	71 %	87 °	77 °

TABLEAU N° X

=====

Teneurs en formol total et méthylolique sur tissu III(Acétate) avant et après lavage

% Poids du tissu conditionné	Avant lavage	Après lavage
CH ₂ O total	7,45	2,28
CH ₂ O méthylolique	1,77	0,36
Nombre -CH ₂ - par rapport à 1 -CH ₂ OH pour la résine restant sur tissu	3,2	5,3

TABLEAU XI
=====

Résistances au froissage et à la traction

en fin de condensation chimique
(après 40 jours de vieillissement)

	Angle	Force à la rupture	Allongement à la rupture
Coton initial	73°	45,8 Kg.	10,3 "
I Résinifié au Nitrate	135°	32,2 "	7,8 "
II Nitrate-Acétate	124°	35,0 "	8,5 "
III Acétate	87,5°	39,0 "	9,0 "

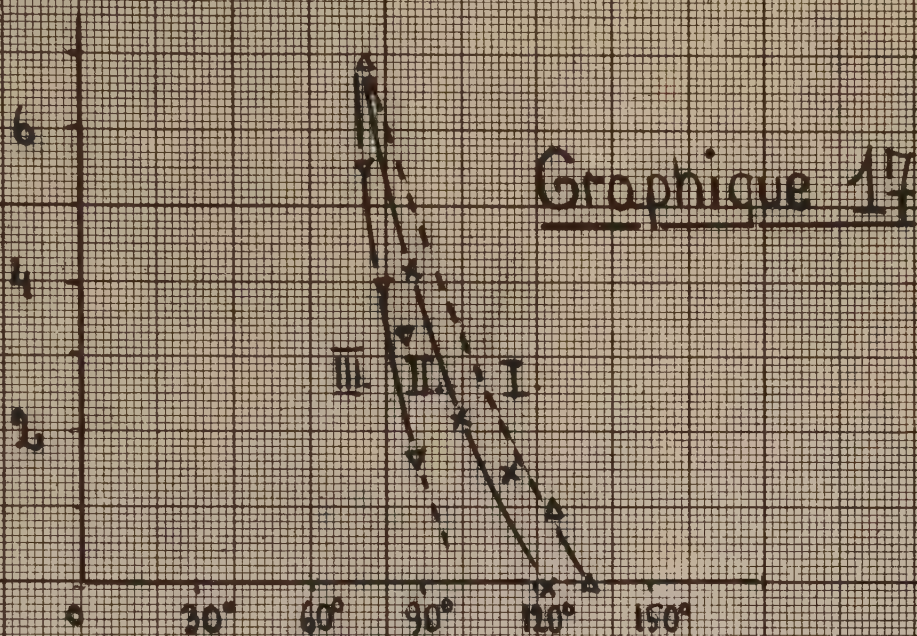
Si on inscrit dans un diagramme les résistances au froissage ou à la traction en fonction du taux de formaldéhyde méthylolique restant, comme nous l'avons fait dans les graphiques I7 et I8, on remarque que, pour un même pour-cent de formol méthylolique restant, le tissu I (Nitrate) présente un angle de froissage supérieur et une résistance à la traction inférieure au tissu III (Acétate).

En conclusion : le pH oriente la réaction dès le début.

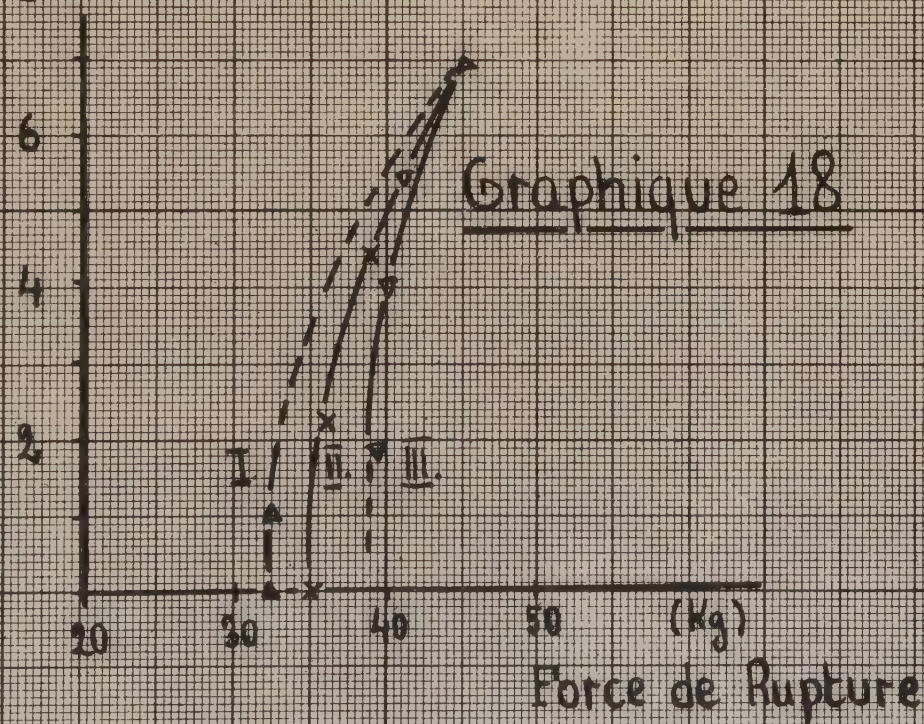
Son rôle est double :

- Il agit sur la vitesse de condensation en modifiant le taux de pontages méthyléniques.
- Il conditionne la nature de la résine condensée, laquelle confère dès le départ d'autres caractéristiques mécaniques au textile.

% - CH₂OH sur le tissu.



% - CH₂OH sur le tissu.



TROISIEME PARTIE

=====

Chapitre II

CONDENSATION A TEMPERATURE ELEVEE

Introduction

Le procédé industriel de traitement infroissable consiste à sécher le tissu imprégné de précondensat, généralement à 80-90°, puis à condenser à haute température (120-150°). Les conditions de température et de durée de condensation dépendent de la nature du tissu, du choix du catalyseur acide et du "degré de condensation thermique" qu'on désire conférer à la résine. Il est bien connu que pour un même catalyseur, un chauffage à température peu élevée et de longue durée (10 minutes à 125°) conduit à un effet analogue qu'un traitement à haute température et de courte durée (3 minutes à 150°).

Le séchage comporte certains risques dûs au fait qu'un séchage irrégulier du tissu produit une migration de la résine des zones encore humides vers les zones déjà sèches. Il s'en suit que la résine se trouve inégalement répartie sur le tissu, les bords ayant tendance à contenir plus de résine. D'autre part les fibres se trouvant réparties à la surface du fil peuvent s'enrichir en résine aux dépens des fibres situées à l'intérieur. Certains auteurs prétendent même que la migration peut se faire vers la surface de la fibre élémentaire.

On préconise soit un séchage à température plus basse (60-70°) en présence d'air continuellement renouvelé sur toute la surface du tissu, lequel est suivi de la condensation habituelle à température plus élevée (53, 90), soit un séchage instantané à température très élevée, dit "par choc" (schlagartige Trocknung), et qui condense directement la résine (91, 92). L'effet de la température (140-170°), amenée par des tuyères de vapeur ou d'air surchauffé, serait suffisant pour sécher le tissu en quelques secondes et éviterait ainsi la migration de l'eau et des particules de résine vers la surface de la fibre.

Ce chapitre comprendra :

I.- Méthodes expérimentales

A) Conduite des essais

B) Méthodes d'investigations nouvelles :

1. Localisation de la résine

2. Démontage de la résine.

II.- Résultats et discussion

A) Nature chimique de la résine :

1. pH et formol méthylolique

2. Résistance au lavage.

B) Localisation de la résine

C) Résistances au froissage et à la traction

D) Développement des odeurs.

I.- METHODES EXPERIMENTALES

A) Conduite des essais

Les températures et durées de condensation que nous avons retenues ont été inscrites dans le tableau suivant :

Température	Durée en minutes	Observations
90°	10	séchage industriel
125°	10	condensation habituelle
150°	5	
	10	
180°	2,5	Schlagartige Trocknung
	5	
	10	

Nous noterons dès maintenant qu'il y a une dégradation de la cellulose assez importante pour les essais de 10 minutes à 150 et 180°, autrement dit, dans des conditions très éloignées de celles de la pratique industrielle.

Nous avons pensé éliminer le facteur migration de la résine en portant à haute température, d'une part le tissu encore humide contenant les 100 % de solution du taux d'exprimage, d'autre part le tissu séché pendant 10 heures à température ordinaire et dont nous avons pu montrer, dans le chapitre I, que la condensation n'était pas encore très avancée, suffisante néanmoins pour que la résine ne puisse plus quitter l'endroit où elle est déposée.

Mode opératoire

a) Préparation des échantillons prêts à être condensés à chaud

Une moitié de la bande de tissu de viscose ou

de coton qui a été imprégnée et exprimée à 100 % est placée dans un dessiccateur saturé d'eau en vue d'empêcher toute évaporation du liquide. Ces échantillons sont chauffés au fur et à mesure aux différentes températures de condensation.

L'autre moitié est séchée à l'air en la suspendant horizontalement, et est finalement traitée aux mêmes conditions thermiques.

Il est logique de penser que l'effet de température sera légèrement moins marqué pour la première série d'échantillons, puisque l'eau doit être évaporée avant qu'on atteigne la température de l'essai.

Une partie de l'échantillon séchée est conservée telle quelle en vue de déterminer les caractéristiques de la résine correspondante condensée à froid.

b) Condensation

Le chauffage à haute température a été réalisé dans une étuve électrique dont l'ouverture a été modifiée spécialement pour permettre une introduction rapide de l'échantillon. L'échantillon lui-même (30 x 30 cm) est fixé sans tension sur un cadre à pointes placé verticalement dans l'étuve.

La mesure de la température n'est pas très exacte, car, par suite de l'introduction du tissu, il y a un abaissement de la température d'autant plus marqué que celle-ci est plus élevée (sur le thermomètre 10° à 180°), mais l'équilibre se rétablit rapidement (3 à 5 minutes à 180°). Les essais sont cependant parfaitement reproductibles.

B) Méthodes d'investigations nouvelles

En plus des méthodes de travail déjà citées dans le chapitre I, degré de condensation chimique (pH et formol iodométrique), résistance au lavage, résistances au froissage et à la traction, les tissus subirent des tests de localisation et de démontage de la résine.

I. Localisation de la résine

L'étude de la répartition de la résine se fait

.....

généralement par des tests de teinture. Elle est immédiate sur l'ensemble du tissu, tandis que pour la localisation dans le fil ou la fibre, on opère selon des techniques microscopiques sur des coupes transversales.

Il existe trois méthodes principales pour localiser la résine :

a) Colorants substantifs qui ne possèdent pas d'affinité pour la résine

La diminution de la teinte indique la diminution du degré de gonflement du tissu.

Exemples : Neocarmin W (93, 94)
Bleu Calcodur SL (95, 58)

D'autres auteurs proposent des colorants azoïques copulés sur la fibre.

Exemple : Naphtol AS copulé avec le sel de rouge solide 3GL (82, 96).

b) Colorants présentant une affinité pour la résine

On utilise généralement des colorants acides qui teignent la résine basique, mais qui ne sont pas fixés par la cellulose. Après teinture, le tissu est débarrassé du colorant non fixé sur la résine par un lavage à l'eau courante froide.

Exemples : Bleu Kiton Solide V (97, 98, 99)
Bleu Disulphine VNS (100, 101, 102)
Rouge Ponceau Cristallisé 6R (75, 99)
Bleu Antraquinone BN (103, 49)
Rouge Benzyle B (104)

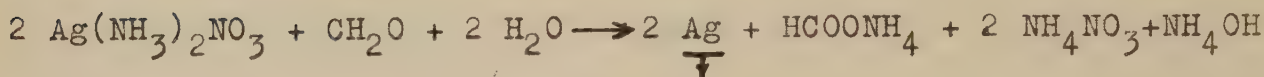
Ces teintures sont effectuées en milieu acide, de sorte que l'intensité de la teinte indique à la fois la quantité de résine déposée, et le degré de condensation, par suite de la perte d'une certaine quantité de résine au cours de la teinture.

On peut également opérer en milieu neutre avec des colorants pour acétate (58).

c) Réactif de BERNEGGER

Cet auteur utilise le réactif de Tollens (Nitrate

d'Argent ammoniacal) en milieu sodique (71). La soude hydrolyse une quantité suffisante de formaldéhyde de la résine, lequel réduit immédiatement le sel d'argent métallique.



Cette réaction serait topochimique en ce sens que la coloration jaune à brun-noir, due à l'argent réduit, apparaîtrait exactement aux emplacements de la fibre où se trouverait la résine.

Par la suite cette affirmation fut reconnue par WANNOW (105), mais contestée par KRAMER et GRAESER (98).

Les différentes possibilités théoriques de répartition de la résine dans le fil ou la fibre ont été marquées sur le tableau XII.

La plupart des études ont été réalisées sur la viscose, bien que certains auteurs aient également étudié le coton (103, 106, 107).

A l'intérieur de la fibre de viscose elles indiquent généralement une teneur en résine plus élevée dans le coeur que dans la peau.

Pour le coton la répartition est homogène dans les fibres à maturité non complète et mercerisées. Seules les fibres mûres présentent une plus forte teneur en résine dans les parties voisines à la surface (103).

La localisation de la résine dans les fils et fibres de viscose a été étudiée par MM. N. IWANOW et R. SCHNEIDER sur des coupes transversales, selon une

.....

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre vive reconnaissance à MM. N. IWANOW et R. SCHNEIDER du CENTRE DE RECHERCHES TEXTILES de MULHOUSE, qui ont bien voulu se charger de l'exécution de ces travaux.

TABLEAU XII

=====

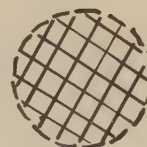
Localisation de la résine dans le fil
et la fibre



Non traité



Résine essentiel-
 lement déposée
 dans les zones
 extérieures.



Résine répartie
 d'une manière
 homogène.



Non traité



peau (skin)

Résine déposée
 sur la surface
 de la fibre.



coeur
 (core)

Résine déposée
 à l'intérieure
 de la fibre.



Non traité



Résine déposée
 sur la surface
 de la fibre.



Résine déposée à
 l'intérieur de
 la fibre.

méthode analogue à celle de BERNEGGER, dont il semble prouvé que la réaction de réduction de l'argent est topochimique, ainsi que par des tests de teinture au Bleu Kiton Solide V (108) (Schultz Farbstofftabellen N° 769).

2. Démontage de la résine

Au cours du traitement infroissable une dégradation de la fibre est possible par suite de l'effet conjugué de la température et de l'acide du catalyseur.

Cela n'a rien à voir avec la baisse de la résistance dynamométrique du coton, due à la seule présence de la résine à l'intérieur de la fibre.

En effet, si on démonte la résine par hydrolyse à l'acide, et qu'on compare la résistance mécanique du tissu démonté à celle d'un même échantillon non traité infroissable, mais ayant subi les mêmes conditions de traitement à l'acide, on ne constate guère de différence. Ceci est bien valable pour la viscose, comme le montrèrent D. GAGLIARDI et I. GRUNTFEST (51).

Pour le coton il existe cependant des contradictions entre R. NICKERSON (23), d'une part, qui ne constate pas de dégradation après démontage, R. AENIS-HAENSLIN (109) et H. WANNOW (110), d'autre part. Ces derniers auteurs mirent en évidence une dégradation mécanique assez sensible du coton traité aux résines urée-formol, qu'ils expliquent par une attaque de la fibre sous l'effet du catalyseur et de la température.

Il existe d'innombrables recettes de démontage soigneusement décrites dans la littérature (57, III).

Nous avons choisi la méthode à l'acide chlorhydrique, qui est une des plus couramment employées. On traite le tissu avec une solution d'acide chlorhydrique N/10 pendant 1 heure à 60°, le rapport du bain étant de 1 à 30. On complète par un lavage à l'eau courante froide.

Le démontage est sensiblement quantitatif, car il ne reste qu'une très faible quantité (1 à 5 % de la valeur totale) retenue sur la fibre (82). La nature de cette résine est mal connue et de nombreux auteurs supposent qu'elle est liée chimiquement à la cellulose (8, 83).

II.- RESULTATS ET DISCUSSION

A) Nature chimique de la résine

I. Degré de condensation d'après le pH et le taux de formol iodométrique

- a) La condensation est terminée après 10 minutes de chauffage pour tous les tissus traités au-delà de 90°. Le degré de condensation est légèrement en avance pour l'échantillon séché par rapport à l'échantillon condensé à l'état humide (graphique I9).

Nous remarquons que l'échantillon traité pendant 10 minutes à 90°, c.à.d. d'après les conditions du séchage industriel, tel qu'il est couramment effectué, contient encore 20 à 25 % de formaldéhyde sous forme de fonctions méthyloliques.

- b) Le pH final est le même pour tous les échantillons, y compris le tissu condensé à température ordinaire, et ne dépend ni de la température, ni de la durée de condensation. (Voir tableau XIII).
- c) La teneur en formaldéhyde total n'est pas affectée par le traitement thermique. La perte de formol au moment du chauffage est de l'ordre de grandeur des erreurs d'analyse. (Voir tableau XIV).

2. Résistance au lavage

Nous avons inscrit dans le tableau XV les pertes de résine au lavage à l'eau courante froide, effectuées après 15 jours de conditionnement.

On constate que la perte au lavage est uniquement fonction du traitement thermique de la résine, les tissus traités à haute température résistant le mieux.

Nous rappelons que 4 à 5 % d'azote, dûs à la présence d'hexaméthylènetétramine soluble, sont nécessairement éliminés au cours du lavage, de sorte

Tableau XIII

=====

pH final de condensation

	FROID	90° 10 mn	125° 10 mn	150° 10 mn	180° 10 mn	180° 2,5 mn
Viscose condensée à l'état humide...	3,4	3,50	3,50	3,55	3,45	3,50
Viscose condensée après séchage préalable.....	3,4	3,45	3,51	3,45	3,45	3,55
Coton condensé à l'état humide...	3,35	3,60	3,50	3,55	3,55	3,65

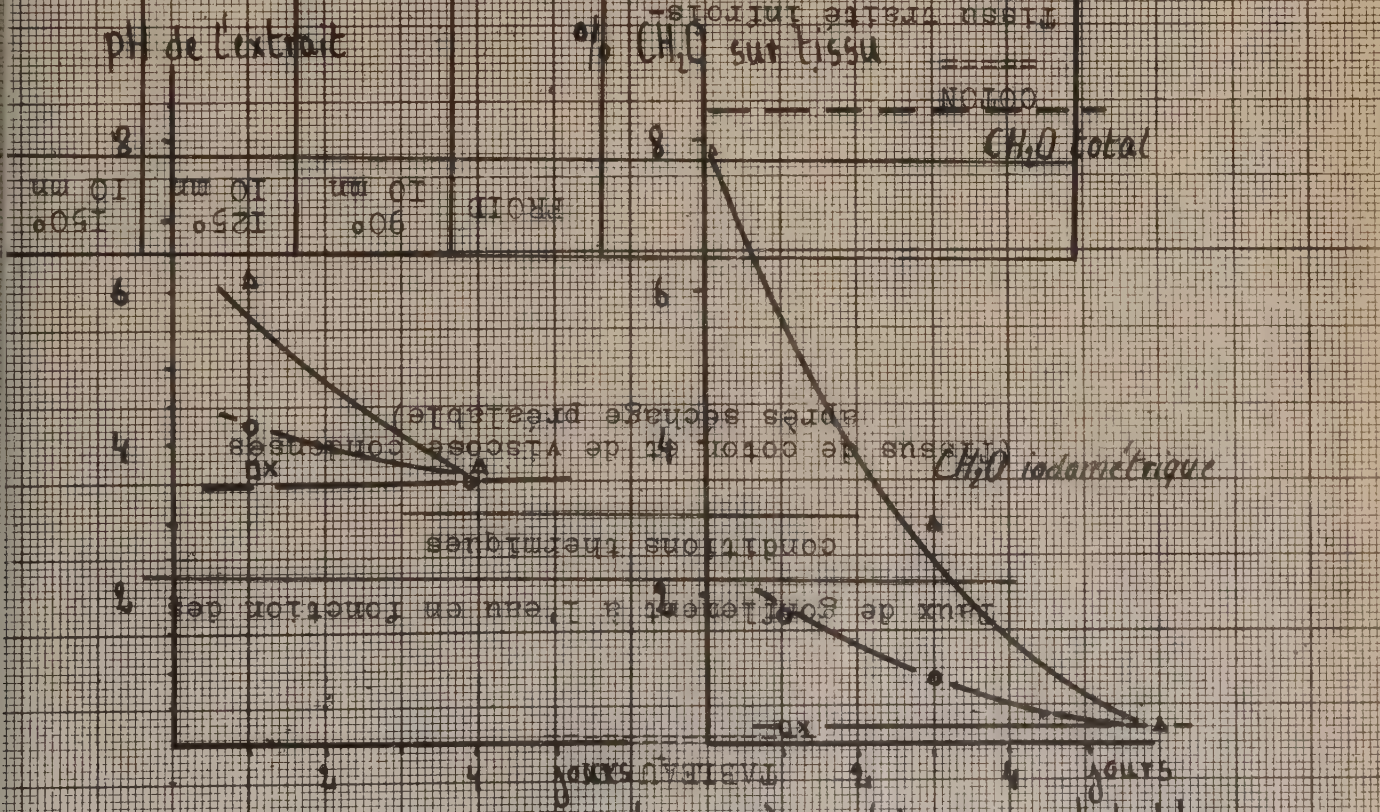
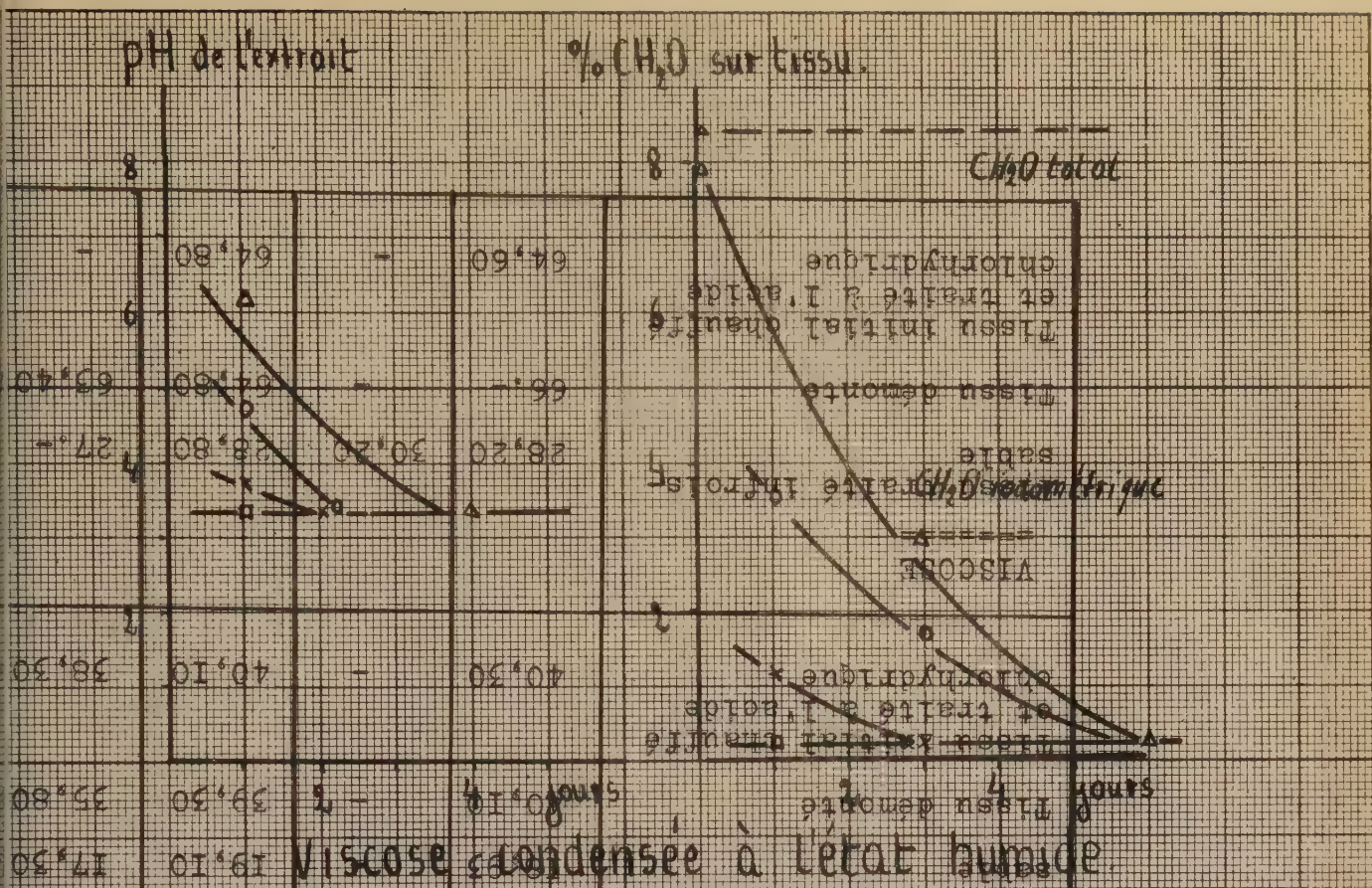
Tableau XIV

=====

Teneur en formaldéhyde total

en % par rapport au poids du tissu conditionné

	FROID	90° 10 mn	125° 10 mn	150° 10 mn	180° 10 mn	180° 2,5 mn
Viscose condensée à l'état humide...	8,52	8,62	8,48	-	8,44	8,55



Graphiques 19

- △ Condensation à Froid
- Chauffage 10 minutes à 90°
- x Chauffage 15 minutes à 180°
- 10 Chauffage 10 minutes à 125, 150 et 180°

Pertes de résine au lavage en fonction des conditions thermiques

	Froid	90 ° 10 mn.	125 ° 10 mn.	150 ° 10 mn.	180 ° 10 mn.	180 ° 2, 5 mn.
Viscose condensée à l'état humide						
	% N avant lavage	4,68	4,69	4,72	4,70	4,70
	% N après lavage	3,92	4,04	4,36	4,35	4,09
	% Azote éliminé	<u>16,6</u>	<u>14,0</u>	<u>7,0</u>	<u>7,0</u>	<u>13,0</u>
Viscose condensée après séchage préalable						
	% N avant lavage	4,68	-	4,70	4,69	4,71
	% N après lavage	3,92	4,05	4,31	4,41	4,02
	% Azote éliminé	<u>16,6</u>	<u>13,4</u>	<u>8,0</u>	<u>6,0</u>	<u>14,2</u>
Coton condensé à l'état humide						
	% N avant lavage	3,14	3,12	3,15	3,15	3,14
	% N après lavage	2,60	2,70	2,85	2,89	2,65
	% Azote éliminé	<u>17,0</u>	<u>13,0</u>	<u>9,0</u>	<u>5,0</u>	<u>15,5</u>

Les % d'azote avant et après lavage sont exprimés par rapport au poids du tissu résinifié non lavé et conditionné à 20 ° , 65 ° H.

que la résine proprement dite, condensée au-delà de 125°, n'est sensiblement pas dissoute par l'eau.

B) Localisation de la résine (sur la viscose uniquement)

En traitant à haute température, d'une part le tissu imprégné encore humide, d'autre part le tissu préalablement séché à température ordinaire, nous avons pensé qu'une migration de la résine de l'intérieur vers la surface de la fibre ne pouvait se produire que pour la première série d'échantillons. Notons dès à présent qu'aucune différence de mesures mécaniques n'a pu être enregistrée entre ces deux séries. La perte de la résine au lavage se révéla également identique. L'effet de migration de la résine vers l'extérieur de la fibre ou du fil, s'il existe sur les tissus humides condensés aux températures élevées, ne modifie donc aucunement les propriétés finales du textile.

Les tests de teinture de la résine au réactif de BERNEGGER, selon une méthode modifiée d'IWANOW et SCHNEIDER, et au Bleu Kiton Solide V, montrent que pour tous les échantillons de viscose la résine se trouve à l'intérieur des fibres. On observe une très nette coloration du coeur. Les échantillons condensés sans séchage préalable à 150 et 180°C, les fibres se trouvant à la surface du fil, présentent une teinte légèrement plus foncée. Si on interprète les différences de nuances d'après les conceptions actuelles, il semble y avoir eu une légère migration de la résine de l'intérieur vers l'extérieur du fil.

La migration de la résine, pratiquement inexistante, n'a pas pu se faire par suite d'une répartition de température trop homogène à l'intérieur de l'étuve, et de la mauvaise conductivité calorifique de l'air. Mais elle existe, si les différences de température aux différents points de la fibre, du fil ou du tissu, sont importantes, ce qui est par exemple réalisé en introduisant un ruban de tissu enroulé en spirale dans l'étuve. Elle peut aussi avoir lieu dans l'industrie au contact du tissu humide avec des rouleaux métalliques chauds.

C) Mesures mécaniques

Les mesures de l'angle de froissage et de la résistance dynamométrique ont été faites comparativement sur le tissu traité infroissable, et le tissu non traité, mais ayant subi les mêmes conditions de chauffage. Elles furent également réalisées sur les échantillons après démontage de la résine par l'acide chlorhydrique N/IO, ainsi que sur les tissus résinifiés, chauffés, puis traités à l'acide dans les mêmes conditions.

I. Angle de froissage

Voir tableaux XVI et XVII, ainsi que graphiques 20 et 2I.

Résultats :

a) Viscose :

La diminution de l'angle de froissage, pour des températures croissantes, des échantillons non traités aussi bien que traités à la résine, telle que nous la lisons sur le graphique 20, fut déjà constatée par ELÖD et d'autres auteurs (7, 83, IO9, 9).

Les échantillons non résinifiés, chauffés, puis traités à l'acide, présentent une baisse analogue. Par contre, les tissus dont la résine a été démontée, accusent une augmentation de l'angle.

b) Coton :

Le coton conduit à des résultats différents (graphique 2I). La résistance au froissage des échantillons non traités infroissables n'est pas affectée par le chauffage. Cela reste également vrai si on fait suivre le chauffage par un traitement à l'acide chlorhydrique N/IO.

Si on élève la température ou la durée de condensation, l'angle de froissage du tissu résinifié s'améliore. L'échantillon, dont la résine a été enlevée, présente une augmentation analogue.

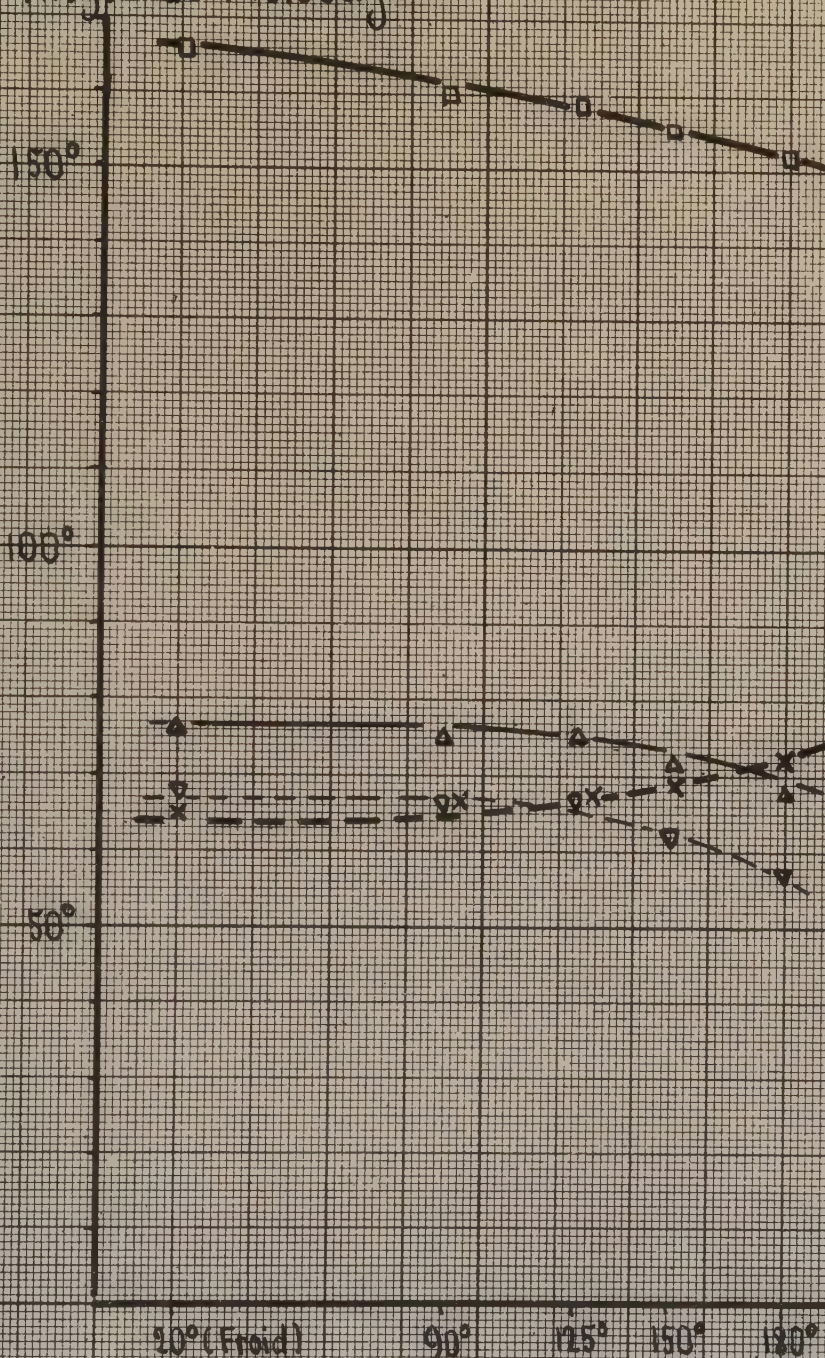
TABLEAU N° XVI

Angles de Froissage de la Viscose en fonction des conditions thermiques

Echantillon	Froid	90.° 10 mn.	125.° 10 mn.	150.° 5 mn.	150.° 10 mn.	180.° 2,5 mn.	180.° 5 mn.	180.° 10 mn.
<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	167	164	160	163	157	165	158	152
Démonté	65	67	68	65	70	65	67	74
<u>Condensé après séchage préalable</u>								
Résinifié	167	162	160	167	156	165	158	153
Démonté	65	67	69		71	66		74
Initial chauffé aux mêmes conditions	76	76	75		72			67
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	68		67		62			57

Graphique 20

Angle de Froissage



VISCOSE

Traité infroissable

Initial chauffé

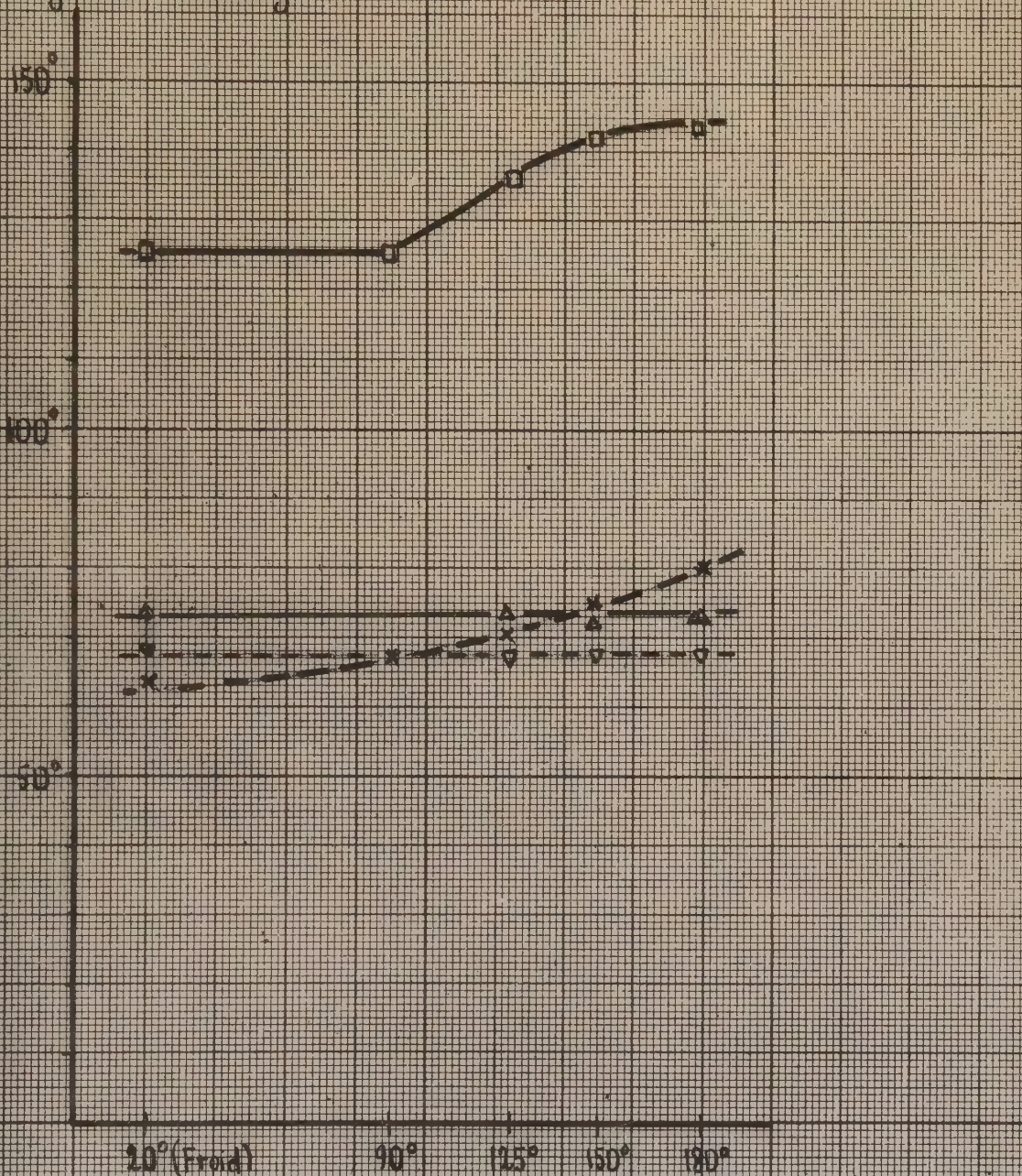
Température de Condensation
(Durée : 10 minutes)

puis démonté par HCl 1%
(1h à 60°)

puis traité par HCl 1%

Graphique 21

Angle de Froissage



COTON

Traité infroissable

Initial chauffé

puis démonté par HCl 1%
(1h à 60°)

puis traité par HCl 1%

TABLEAU N° XVII

Angles de froissage du Coton en fonction des conditions thermiques

Echantillon	Froid	90° 10 mn.	125° 10 mn.	150° 5 mn.	150° 10 mn.	180° 2,5 mn.	180° 5 mn.	180° 10 mn.
<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	125	125	136	135	143	130	138	145
Démonté	62	66	70	69	74	65	74	80
<u>Condensé après séchage réalable</u>								
Résinifié	125	127	137	133	142	132	137	146
Démonté	62	66	71	-	75	-	-	81
Initial chauffé aux mêmes conditions	73	-	-	-	73	73	-	72
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	67	-	-	-	66	67	-	67

Discussion :

- a) L'angle de froissage mesuré sur les tissus résinifiés, est composé de deux éléments, dont l'un est donné par la nature du support, l'autre par celle de la résine.

Comme nous venons de le montrer, la diminution de la résistance au froissage de la viscose, en fonction du traitement thermique, n'a pas lieu pour le coton. Cela est assez normal du fait que la viscose est beaucoup plus sensible à l'action de la chaleur que le coton. Telle est l'influence du terme "nature du support".

L'augmentation de la température ou de la durée de condensation, donne une résine qui confère au tissu un angle de froissage supérieur. L'influence du terme "nature de la résine" augmente.

Le résultat final est une diminution de la résistance au froissage pour la viscose traitée, et une augmentation pour le coton.

- b) Les tissus démontés présentent une augmentation de l'angle de froissage pour des températures ou des durées de condensation plus élevées. Nous reviendrons sur cette question au chapitre III.

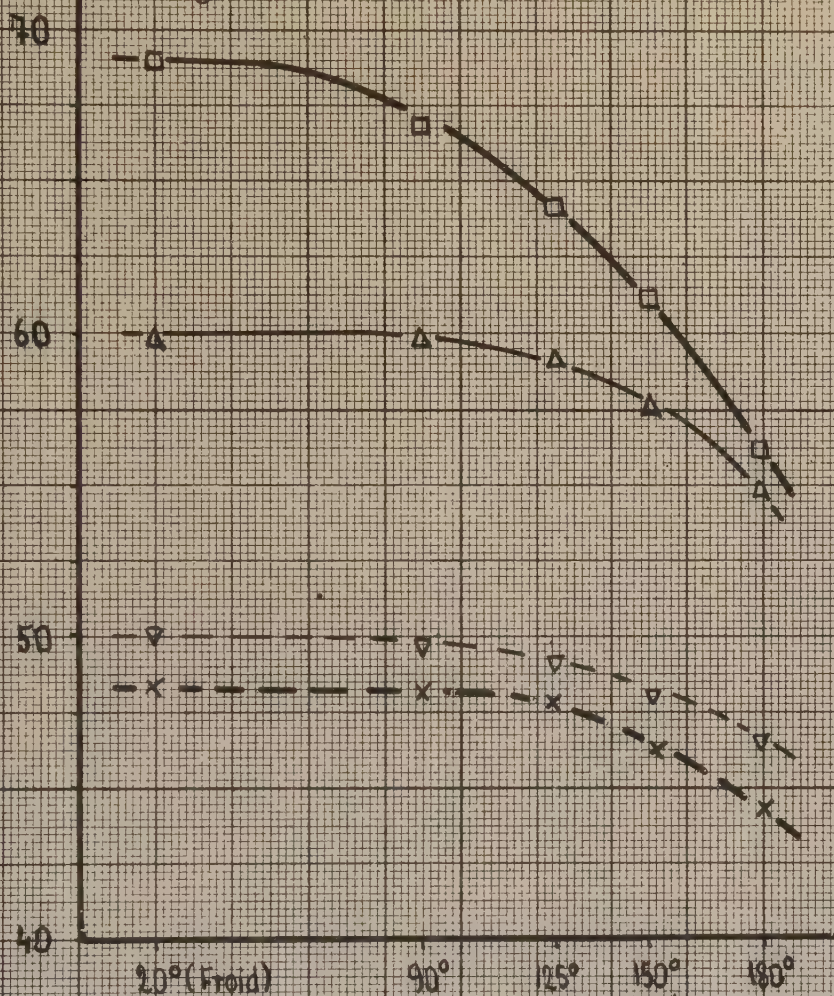
2. Résistance à la traction

Les résultats ont été résumés dans les tableaux XVIII et XIX, et sur les graphiques 22 et 23.

On constate que la résistance à la traction du tissu traité infroissable décroît à mesure que la température de condensation croît, surtout à partir de 125°, bien que pour la viscose cette valeur se trouve toujours être supérieure à celle du tissu non traité. Le coton traité à la résine présente une chute de résistance dynamométrique très importante, au-delà de 100°.

Graphique 22

Force de Rupture
(en Kg)



Température de Condensation
(Durée: 10 minutes)

VISCOSE

Traitée infroissable —□—

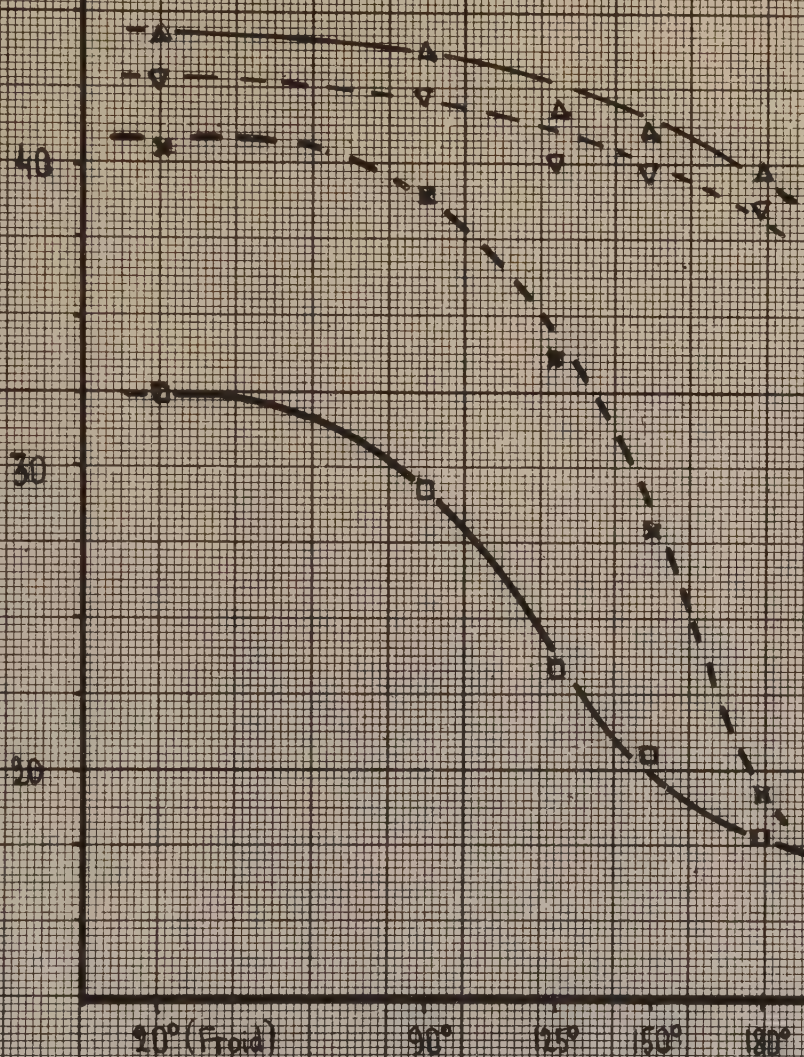
puis démontée par HCl 1% —x—
(1H à 60°)

Initiale chauffée —Δ—

puis traitée par HCl 1% —▽—
(1H à 60°)

Graphique 23

Force de Rupture
(en Kg)



COTON

Température de Condensation
(Durée: 10 minutes)

Traité infroissable —●—

plus démonté par HCl 1% —x—
(1h à 60°)

Initial chauffé —▲—

plus traité par HCl 1% —•—
(1h à 60°)

T A B L E A U N° XVIII

Résistance à la traction de la viscose en fonction des conditions thermiques

Force en kg.

Echantillon	Froid	90.° 10 mn.	125.° 10 mn.	150.° 5 mn.	150.° 10 mn.	180.° 2,5 mn.	180.° 5 mn.	180.° 10 mn.
<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	69,10	66,0	63,2	65,0	61,40	67,0	62,6	57,6
Démonté	48,30	48,72	47,36	47,70	46,10	49,30	45,70	43,70
<u>Condensé après séchage préalable</u>								
Résinifié	69,30	67,5	64,0	65,0	61,5	68,9	62,9	56,2
Démonté	48,30	47,82	50,16	46,60	47,18	46,10	44,73	42,18
Initial chauffé aux mêmes conditions	60,3	60,0	59,2	-	57,5	58,2	-	54,8
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	49,8	48,7	49,1		48,7	47,8	-	46,4

Allongement en %

<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	18,1	17,0	16,0	17,0	15,0	18,0	14,2	12,2
Démonté	23,6	25,1	24,0	24,6	25,1	24,3	24,6	22,1
<u>Condensé après séchage préalable</u>								
Résinifié	18,1	15,8	14,0	15,1	12,0	16,0	13,0	11,3
Démonté	23,6	24,0	24,1	23,8	23,2	24,0	23,3	22,3
Initial chauffé aux mêmes conditions	19,2	20,3	21,4	-	19,2	20,3	-	20,3
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	26,0	26,2	27,0	-	25,0	25,8	-	27,2

TABLEAU N° XIX

Résistance à la traction du Coton en fonction des conditions thermiques

Force en kg.

Echantillon	Froid	90° 10 mn.	125° 10 mn.	150° 5 mn.	150° 10 mn.	180° 2,5 mn.	180° 5 mn.	180° 10 mn.
<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	32,6	29,6	23,2	22,7	21,0	27,0	19,6	18,7
Démonté	41,5	40,3	34,0	32,2	31,6	38,7	26,7	22,7
<u>Condensé après séchage préalable</u>								
Résinifié	31,8	30,9	23,6	-	20,0	-	-	18,2
Démonté	40,6	39,0	34,4	-	26,5	-	-	19,3
Initial chauffé aux mêmes conditions	44,5	44,0	41,3	-	41,2	-	-	40,0
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	43,1	-	39,0	-	40,6	-	-	38,7

Allongement en %

<u>Condensé à l'état humide</u>								
Résinifié	8,5	8,0	7,2	7,0	6,6	8,-	7,0	6,1
Démonté	15,0	14,2	13,8	12,8	11,0	14,0	11,0	9,0
<u>Condensé après séchage préalable</u>								
Résinifié	8,0	7,0	7,0		6,5		-	5,5
Démonté	15,0	14,5	14,0		12,0		-	10,-
Initial chauffé aux mêmes conditions	10,3	10,	10,1	-	11,0	-	-	10,0
Initial chauffé puis traité à l'acide chlorhydrique N/10	14,2	-	14,3	-	14,8	-	-	14,0

Il est important de noter que les tissus, dont la résine a été condensée à température ordinaire, conduisent aux meilleures résistances, aussi bien pour la viscose que pour le coton.

La viscose non traitée à la résine est très sensible à l'action de l'acide chlorhydrique N/10, puisque sa résistance baisse de 20 %, tandis que le coton initial n'est sensiblement pas modifié par ce traitement. On ne saurait toutefois prétendre que le traitement infroissable n'attaque pas la viscose, sous prétexte que le tissu témoin, uniquement traité à l'acide, accuse une diminution analogue à celle mesurée sur le tissu résinifié, puis démonté. Il se pourrait bien que, pour le tissu démonté, une partie de la dégradation ait déjà lieu au moment de la condensation.

Pour le coton démonté, nous enregistrons par contre une attaque assez notable au-delà d'une température de condensation de 125°, qui ne se retrouve pas sur le tissu initial, chauffé et traité à l'acide dans les mêmes conditions. Il est ainsi clairement démontré que le coton subit une dégradation poussée déjà aux conditions normales de condensation.

Cela confirme les résultats de R. AENISHAENSLIN et H. WANNOW (109, 110).

3. Allongements à la rupture (tableaux XVIII et XIX).

En comparant les allongements à la rupture des tissus traités infroissables, on remarque que, pour la viscose aussi bien que pour le coton, l'allongement diminue en fonction du degré de condensation thermique de la résine. Le glissement des différents éléments constitutifs du fil et de la fibre élémentaire, sous l'effet de la force de traction, semble donc être empêché par une résine de plus en plus condensée.

Il convient également de souligner que les échantillons de coton démonté, mais pas ceux de viscose, présentent une diminution analogue de l'allongement.

Bien que toute interprétation des résultats d'allongements à la rupture soit très délicate, il semble que cette dernière observation est à comparer à l'augmentation de l'angle de froissage constatée sur les mêmes tissus.

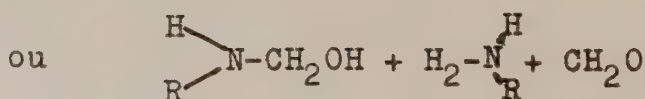
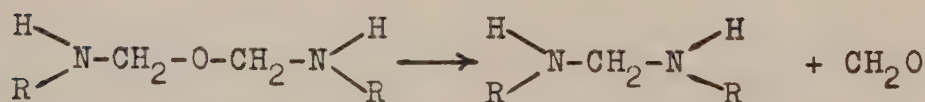
On pourrait croire que les tissus démontés, dont la résine était condensée à des températures très élevées, contiendraient des pontages reliant les chaînes cellulosiques. L'existence d'un faible nombre de ces liaisons chimiques expliquerait aussi bien l'augmentation de l'angle de froissage, que la diminution de l'allongement à la rupture constatée sur coton. Cette diminution ne serait par contre plus visible sur la viscose, dont les chaînes moléculaires plus courtes et moins orientées glisseraient plus aisément.

D) Développement des odeurs

Il est bien connu dans la littérature que de nombreux tissus traités industriellement dégagent une odeur de formol, surtout si les tissus ne subissent pas le lavage postérieur à la condensation, souhaité, mais peu pratiqué.

E. ELÖD et H. JÖRDER (83) pensent que ce dégagement serait dû à une décomposition hydrolytique, sous l'effet du catalyseur acide, d'un composé formaldéhydique lequel se trouverait lié à la résine sous une forme labile

W. PÄSSLER et H. WANNOW (112) supposent une hydrolyse des pontages d'éther diméthylénique avec dégagement de formol :



Ces derniers auteurs publièrent une série de résultats quantitatifs sur des tissus traités par une résine mélamine-formol. Le dégagement de formol augmente

avec l'humidité de l'air. Il est diminué par le degré de condensation de la résine, soit qu'on emploie un catalyseur acide plus puissant, soit des températures de condensation plus élevées.

D'autres échantillons développent des odeurs de poisson, dues à la formation de mono-, di- et triméthylamines, surtout si on opère en présence de sel d'ammonium comme catalyseur.

H. RATH et L. FLUCK montrèrent que la formation de cette odeur avait surtout lieu en condensant à des températures et des durées très élevées (47, 48).

Résultats

A la sortie de l'étuve les tissus condensés à haute température ne présentent aucune odeur, sauf ceux traités pendant 5, respectivement 10 minutes, à 180°, qui dégagent une légère odeur de brûlé, analogue à celle constatée sur le tissu non traité infroissable, mais chauffé aux mêmes conditions. Ces échantillons sont d'ailleurs tous colorés en jaune clair, et ont subi une dégradation assez importante, comme nous avons pu le voir précédemment.

Les échantillons dont la résine était condensée à température ordinaire, dégagent une odeur de formol assez notable, à partir du 5ème jour pour le coton, du 10ème jour pour la viscose et le coton carboxyméthylé. Ce dégagement assez faible, puisqu'il n'est pas détectable par la différence des taux de formol total, diminue de plus en plus, jusqu'à disparaître après 3 semaines de conditionnement.

Les échantillons traités à 90° développent également, après 3 jours de conditionnement, une odeur de formol. Cette odeur est réduite pour les tissus traités à 125°, et est pratiquement inexistante pour les tissus condensés à 150°.

Les échantillons, qui subirent un traitement de 5 ou 10 minutes à 180°, conduisent, après une semaine, à une formation d'odeur de poisson due au surchauffage, comme le montrèrent déjà H. RATH et L. FLUCK (47, 48).

Discussion

Il est ainsi clairement démontré que le dégagement de formol n'a lieu qu'après réaction de transformation des groupes méthyloliques en pontages, et cela uniquement pour les tissus condensés à température basse ou peu élevée (90°).

Nous rappelons que des résultats analogues furent trouvés lors de la condensation de la résine dans le bain d'imprégnation (chapitre III de la deuxième partie). Nous avons alors pu montrer que le formol libéré provenait d'une forme indosable iodométriquement, c.à.d. méthylénique $-CH_2-$. Il se pourrait que, pour les tissus, la perte de formol provienne également d'une hydrolyse de la résine condensée, comme le proposent W. PÄSSLER et H. WANNOW (II2). Mais il faut avouer que les conditions de condensation sur tissu à l'état sec, ne sont pas nécessairement identiques à celles en phase aqueuse.

Remarque

L'essai de condensation à froid avec des rapports variables de nitrate et d'acétate d'ammonium (voir chapitre I), confirme ces résultats : Au 10ème jour nous avons pu constater un fort dégagement de formol pour le tissu I (nitrate), un faible dégagement pour le tissu II (nitrate-acétate), et aucun dégagement pour le tissu III (acétate).

CONCLUSIONS

L'élévation de la température et de la durée de condensation conduit à une résine plus résistante au lavage, et qui confère au textile un meilleur comportement au froissage. La résistance dynamométrique est par contre diminuée par suite d'une dégradation de la cellulose même.

Ainsi c'est le tissu condensé à température ordinaire qui présente les meilleures caractéristiques mécaniques.

Il reste maintenant à démontrer si l'amélioration des propriétés infroissables en fonction du traitement thermique, qui est peut-être à relier à l'augmentation de la résistance au lavage, est due à une différence de nature de la résine en elle-même, ou à la création de pontages chimiques entre les chaînes cellulosiques.

TROISIEME PARTIE

=====

Chapitre III

FORMATION DE PONTAGES ENTRE LES CHAINES

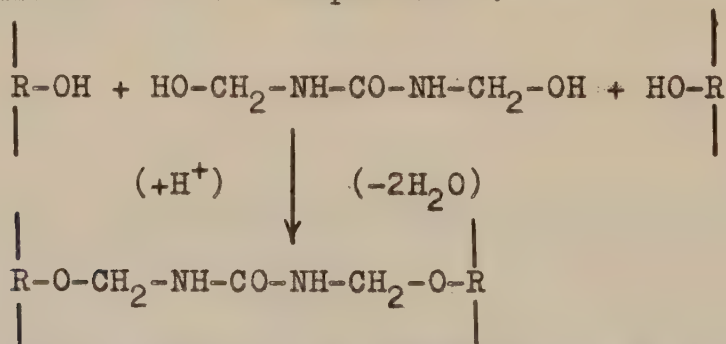
CELLULOSIQUES

- I.- Théorie des pontages chimiques.
- II.- Mesure du degré de gonflement à l'eau.
- III.- Détermination du taux de résine résiduaire après
démontage à l'acide.

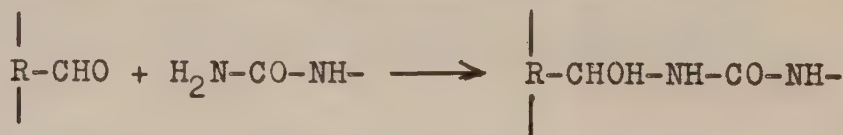
I.- THEORIE DES PONTAGES CHIMIQUES

La théorie des pontages chimiques, défendue par W. CAMERON et T. MORTON (8), D.D. GAGLIARDI et A.C. NUSSLE (9), etc..., prétend que les modifications mécaniques de la fibre proviendraient de l'existence de liaisons chimiques entre les chaînes cellulosiques. D'autres auteurs comme WOOD (II3), pensent que la présence mécanique de la résine dans les espaces intermicellaires suffirait pour expliquer le mécanisme du traitement infroissable.

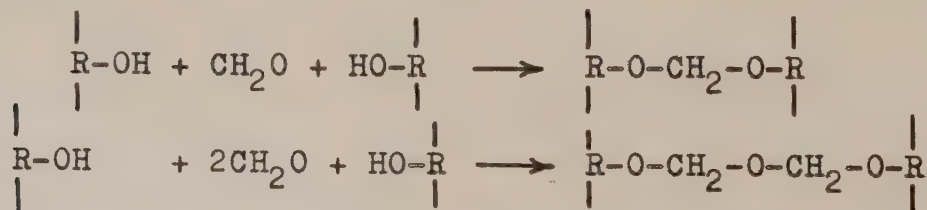
La création de pontages chimiques entre la résine et la cellulose se conçoit facilement. Les groupes hydroxyliques de la cellulose pourraient réagir avec les groupes méthyloliques de la résine sous l'effet du catalyseur acide et de la température.



Les groupes pseudoaldéhydiques de la cellulose se comporteraient d'une manière identique à n'importe quel autre aldéhyde, avec les groupes NH₂ de l'urée.



La création de pontages oxyméthyléniques, telle qu'elle a lieu au cours du sthénosage, est très bien possible.



En effet la quantité de formol libre dégagé au moment de la condensation et l'acidité du catalyseur seraient suffisantes pour conduire à une telle réaction (7I, II4).

Il existe actuellement deux sortes de preuves en faveur de la théorie des pontages :

1) Preuves physiques et mécaniques

Les textiles traités aux résines se comportent sensiblement de la même façon que les textiles traités par des substances conduisant à la formation de pontages (sthénosage, glyoxal, borax, etc...). Le degré de gonflement à l'eau, le rétrécissement au lavage, la solubilité dans le réactif cupriammonique, l'affinité aux colorants directs, diminuent. L'allongement à la rupture et l'extensibilité de la fibre sont également abaissés. Remarquons cependant que la diminution du degré de gonflement et de l'affinité aux colorants directs ne prouvent pas nécessairement l'existence de pontages chimiques (18).

2) Preuves chimiques

Au cours de lavages répétés au savon, la quantité de résine restante baisse jusqu'à atteindre, après une centaine de lavages, une valeur limite, qui est en moyenne de 0,7 % de formaldéhyde (0,023 mole) et 0,10 % d'azote (0,007 mole) par rapport au poids du tissu. Ces valeurs sont sensiblement analogues à celles trouvées si on démonte la résine par de l'acide chlorhydrique (H.BEST-GORDON) (82).

E. ELÖD remarque que le fait d'aboutir à une teneur moléculaire en formol beaucoup plus élevée qu'en azote, concluerait à l'existence simultanée de la réaction de sthénosage au cours de la condensation (83).

La présence de pontages chimiques résiduels dans les fibres dont la résine a été démontée par l'acide, se marque selon H. BEST-GORDON par une diminution de la solubilité dans le réactif cupriammonique. En effet, DELLENIUS et ARMFIELD montrèrent qu'une fibre ne contenant plus que 0,05 % de formol combiné se gonflait mais n'était pas encore soluble dans le réactif cupriammonique (82).

Nous avons pu voir dans le chapitre II que la résistance au froissage, ainsi que l'allongement à la rupture des tissus démontés, changeaient en fonction de l'élévation de la température de condensation, ce qui nous permet de supposer la formation de pontages chimiques à haute température.

Nous avons cru devoir reprendre sur nos propres échantillons les mesures de gonflement pondéral, ainsi que les dosages d'azote et de formol restants sur le tissu après démontage de la résine à l'acide.

.....

II.- MESURE DU DEGRE DE GONFLEMENT A L'EAU

Le gonflement pondéral représente le poids d'eau retenu par 100 g de fibres séchées après trempage dans l'eau et centrifugation pendant un temps donné, la force centrifuge étant équivalente à 1000 G.

Appareillage :

Nous avons utilisé un appareillage soigneusement décrit par Mme C. RUCKSTUHL et G. DURIG (115).

Mode opératoire :

Environ 0,5 g de tissu effiloché sont trempés pendant 1 heure, et à température ambiante, dans 100 cm³ d'eau distillée. On centrifuge ensuite pendant 15 mn et pèse à l'état humide dans un pèse-filtre à couvercle rodé. Une seconde pesée à l'état sec a lieu après séchage sous vide sur P₂O₅.

Le pourcentage de gonflement est calculé d'après la formule :

$$G = \frac{\text{poids humide} - \text{poids sec}}{\text{poids sec}} \times 100$$

Tous les essais sont répétés.

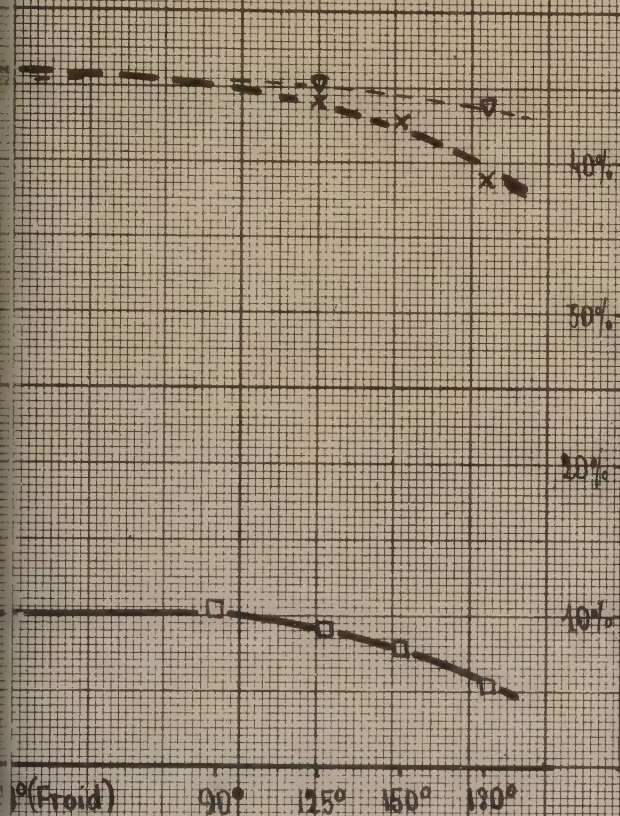
Résultats et discussion

Les résultats ont été indiqués dans le tableau XX et portés sur les diagrammes 24 et 25.

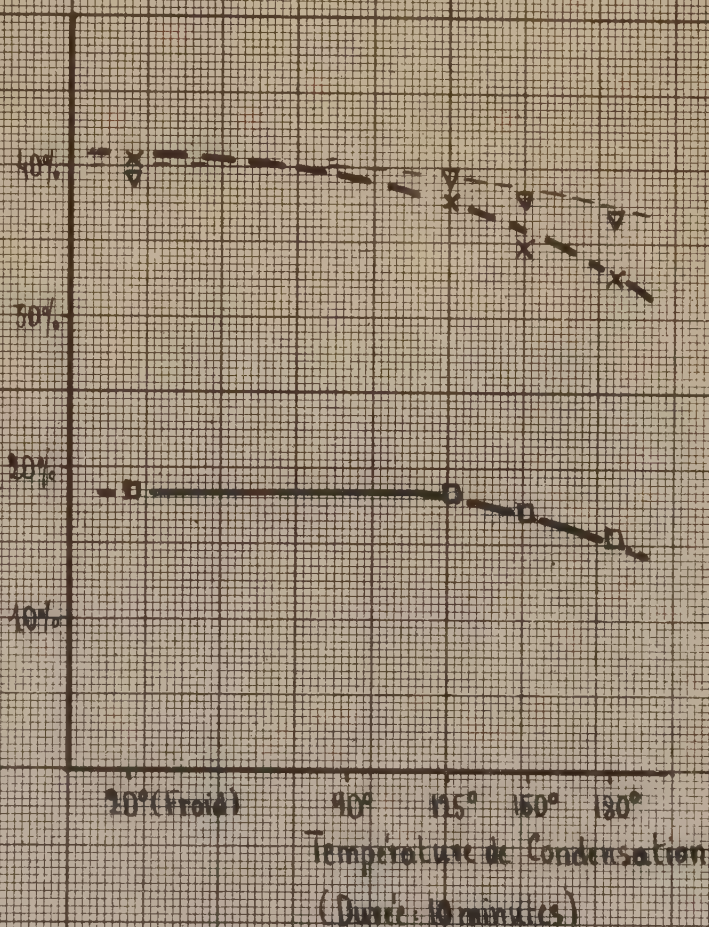
- I) Les échantillons de coton, aussi bien que de viscose, dont la résine a été démontée par l'acide, présentent un abaissement du degré de gonflement en fonction de la température de condensation. Cette diminution est moins prononcée pour les échantillons initiaux chauffés, puis traités à l'acide dans les mêmes conditions. Il semble probable que la formation de pontages restants après démontage est favorisée par des conditions de chauffage plus sévères.

TAUX DE GONFLEMENT A L'EAU.

Graphique 24



Graphique 25



VISCOSE.

Traité infroissable

Traité infroissable, puis démonté par HCl 10%

Initial chauffé, puis traité par HCl 10%

COTON.

— — — — —

— — — — —

— — — — —

TABLEAU XX
=====

Taux de gonflement à l'eau en fonction des
conditions thermiques

(Tissus de coton et de viscose condensés
après séchage préalable)

	FROID	90° 10 mn	125° 10 mn	150° 10 mn	180° 10 mn
COTON =====					
Tissu traité infrois- sable	18,93	-	19,10	17,30	15,70
Tissu démonté	40,10	-	39,30	35,80	34,20
Tissu initial chauffé et traité à l'acide chlorhydrique	40,30	-	40,10	38,30	37,70
VISCOSE =====					
Tissu traité infrois- sable	28,20	30,20	28,80	27.-	25,10
Tissu démonté	66.-	-	64,80	63,40	59.-
Tissu initial chauffé et traité à l'acide chlorhydrique	64,60	-	64,80	-	63,20

- 2) On constate également pour les deux séries d'échantillons que le taux de gonflement du tissu traité infroissable est plus faible si la condensation est menée à une température plus élevée.

III.- TAUX DE RESINE RESIDUAIRE APRES DEMONTAGE DE LA RESINE A L'ACIDE

A) Sur les textiles traités par le précondensat habituel

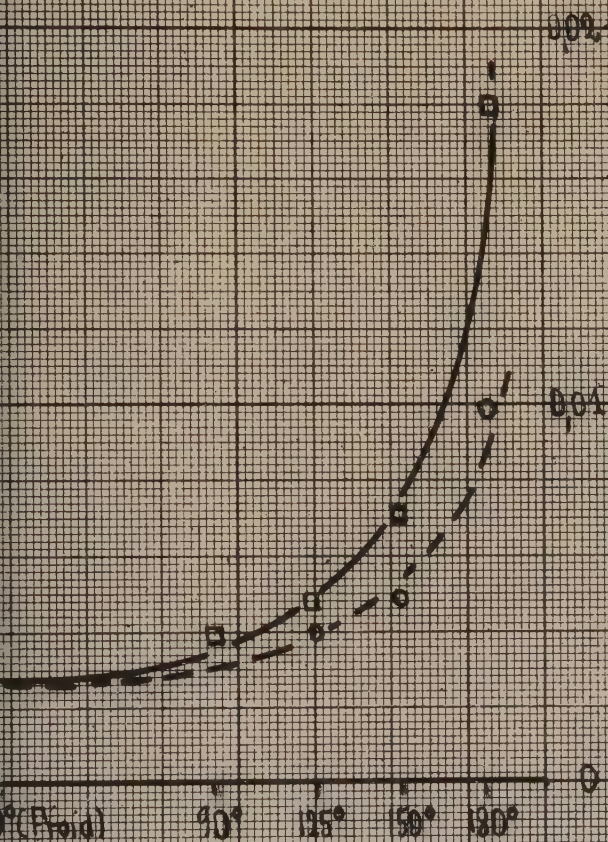
Les résultats exprimés par rapport au poids du tissu résinifié initial et conditionné sont résumés dans les tableaux XXI et XXII, et le diagramme 26.

- 1) On remarque que les échantillons de viscose contiennent autant de résine résiduaire que les échantillons de coton. Ceci nous permet de dire que la teneur en résine restante ne dépend pas de la structure intime de la fibre, mais uniquement des conditions de condensation. Il est ainsi assez logique de penser que cette résine est liée chimiquement à la fibre.
- 2) La teneur en résine résiduaire augmente avec la durée et la température de condensation, ce qui explique les résultats déjà indiqués précédemment pour les tissus démontés, c.à.d. l'élévation de l'angle de froissage et la diminution du taux de gonflement à l'eau.
- 3) Il semble que le sthénosage est peu important à haute température de condensation, le taux moléculaire en formaldéhyde résiduaire étant inférieur de moitié à celui de l'azote. Ceci est en contradiction avec les résultats d'E. ELÖD, mais s'explique facilement du fait que le dégagement de formol au cours de la condensation est extrêmement faible (voir chapitre II).

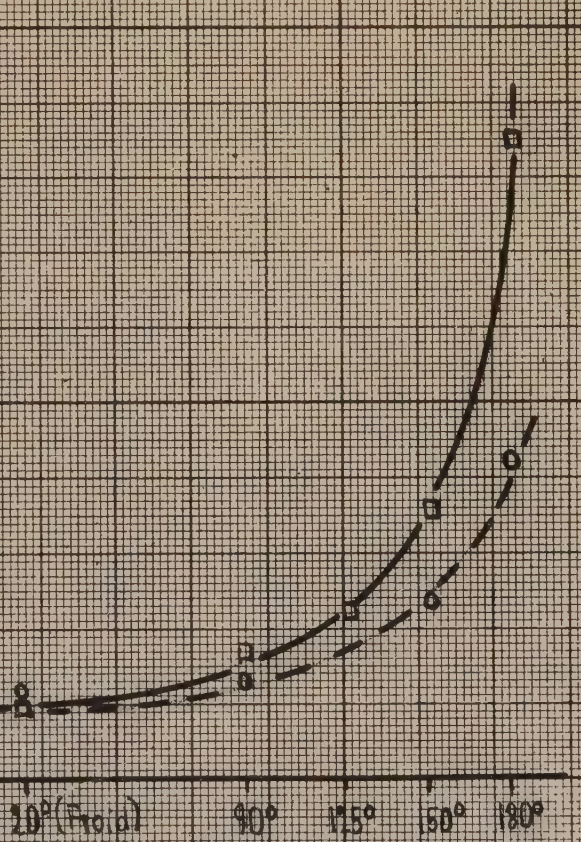
Opbiques 26

TAUX DE RESINE RESIDUAIRE après démontage par HCl 1% (1h à 60°)

N ou CH₂O par 100g de tissu



VISCOSE



Température de condensation
(Durée: 10 minutes)

COTON

Azote Résiduaire

—■—

Formol Résiduaire

—○—

Taux de résine résiduaire sont exprimés par rapport au poids du tissu résinié initial et conditionné

T A B L E A U N° XXII

Taux de formol résiduaire

		Froid	90 ° 10 mn.	125 ° 10 mn.	150 ° 10 mn.	180 ° 10 mn.	180 ° 2,5 mn.
Coton condensé après sèchage préalable	%	0,081	0,114	-	0,138	0,255	0,114
	moles/ 100 grs. tissu	0,0027	0,0038		0,0046	0,0085	0,0038
Viscose condensée après sèchage préalable	%	0,105	-	0,120	0,150	0,300	0,129
	moles/ 100 grs. tissu	0,0035	-	0,004	0,0050	0,010	0,043

Formol total :

Coton 5,68 % (0,189 moles)

Viscose 8,52 % (0,283 moles)

En conclusion le traitement choisi empiriquement pour démonter la résine permet de mettre en évidence une résine résiduaire. Toutefois le même traitement prolongé davantage fait décroître le taux de résine restant (82).

Il est donc probable que la résine résiduaire dosée ne représente qu'une fraction des pontages existant

B) Sur les textiles sthénosés

Nos dosages de résine résiduaire indiquent, pour les hautes températures de condensation, une plus faible teneur en formol qu'en azote. Il nous a donc paru important de vérifier notre méthode de dosage du formol total sur un tissu sthénosé.

La réaction du formaldéhyde avec la cellulose n'a lieu qu'à partir de 125°, et en présence d'un catalyseur acide fort. Le formol restant sur la fibre, après traitement thermique, s'y trouve sous deux formes, l'une liée chimiquement à la cellulose (pontages monooxyméthyléniques surtout), l'autre à l'état polymérisé ne résistant pas au lavage alcalin (I4, I5, I6).

Nous avons dosé le formol avant et après traitement à l'acide chlorhydrique N/10 sur des échantillons de viscose et de coton imprégnés par une solution de formol (exprimage 100 %), puis portés aux conditions habituelles de condensation. La solution de formol est au même titre que le précondensat normal (330 cm³ CH₂O 30 % par litre) et contient une dose identique de catalyseur acide (8 g NH₄NO₃/l).

Les résultats, semblables pour le coton et la viscose, montrent qu'une partie importante du formol s'est évaporée surtout à température ordinaire (tableau XXIII et graphique 27).

Le formol restant sur la fibre chauffée à 150 ou 180°, après hydrolyse à l'acide chlorhydrique, s'y trouve en partie sous forme de pontages liés chimiquement à la cellulose, puisque la résistance au froissage est très élevée (voir tableau XXIV).

Notons en passant les résultats des résistances dynamométriques qui accusent une baisse très importante, aussi bien pour la viscose que pour le coton (voir tableau XXV). Cela peut être expliqué par une attaque de la fibre sous l'action du catalyseur acide dont l'effet n'est plus tamponné par les groupes amines -NH₂ et

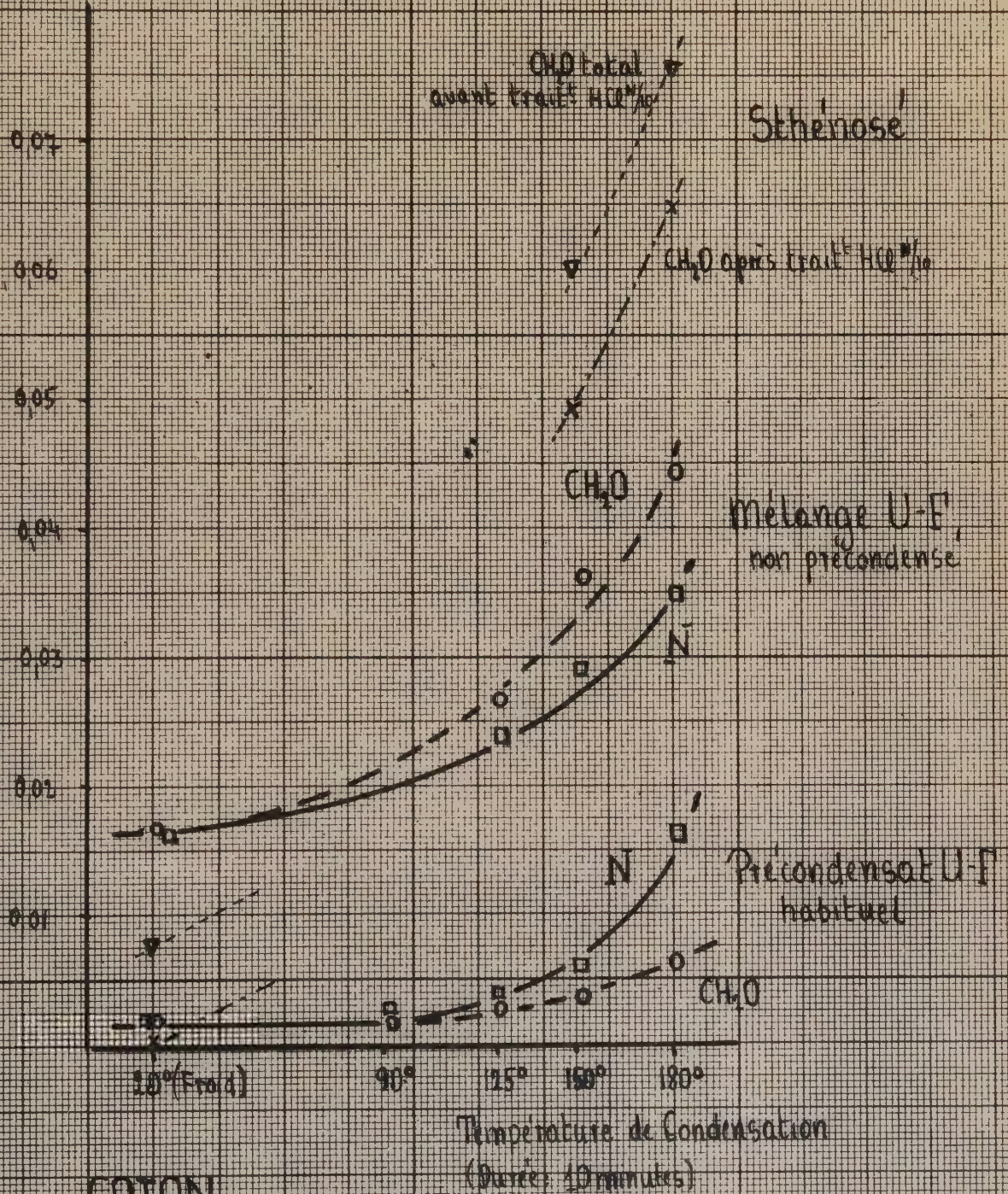
TABLEAU N° XXIII

Taux de résine résiduaire, après démontage à l'acide,
des échantillons traités par le précondensat habituel,
le mélange urée-formol et le formol seul.

	Froid	125° 10 mn.	150° 10 mn.	180° 10 mn.
Précondensat habituel				
	Azote %	0,035	0,063	0,087
	moles	0,0025	0,0045	0,0062
				0,016
	Formol %	0,081	0,120	0,138
	moles	0,0027	0,0040	0,0046
Mélange Urée-Formol				
	Azote %	0,268	0,350	0,420
	moles	0,0190	0,0250	0,030
				0,0375
	Formol %	0,525	0,840	1,12
	moles	0,0175	0,0280	0,0375
Formol seul				
	Formol avant traitement à l'acide %	0,240	—	1,83
	moles	0,008	—	0,061
				0,077
	Formol après traitement à l'acide %	0,060	—	1,50
	moles	0,002	—	0,05
				0,066

Graphique 27 TAUX D'AZOTE ET DE FORMOL RESIDUAIRES après démontage par HCl 1% (1 H. à 60°)

Moles N ou CH₂O par 100g tissu



COTON

Les taux de résine résiduelle sont exprimés par rapport au poids du tissu résinifié initial et conditionné.

Angle de Froissage des tissus traités par le précondensat habituel,

mélange Urée-Formol ou Formol seul

Nature du Bain	Tissu	Froid		150° 10 mn.		180° 10 mn.	
		Traité	Hydrolysé HCl N/10	Traité	Hydrolysé HCl N/10	Traité	Hydrolysé HCl N/10
Précondensat habituel	Ooton	125°	62°	143°	74°	145°	80°
	Viscose	167°	65°	156°	71°	153°	74°
Mélange Urée-Formol	Ooton	98,4°	-	106°	-	-	-
Formol seul	Ooton	74°	70°	142°	130°	146°	135°
	Viscose	93°	75°	144°	131°	148°	138°

Initial : Ooton : 73°
 Viscose : 76°

T A B L E A U N° XXV

Résistance dynamométrique des tissus traités par le précondensat habituel,
mélange Urée-Formol ou Formol seul

Nature du Bain	Tissu	Froid		150° - 10 mn.		180° - 10 mn.	
		Force kg.	Allongement %	Force kg.	Allongement %	Force kg.	Allongement %
Précondensat habituel	Coton	32,6	8,5	21,0	6,5	18,7	6,1
	Viscose	69,30	18,1	61,40	15,-	57,6	12,2
Mélange Urée-Formol	Coton	39,2	9,-	27,2	8,-	-	-
Formol seul	Coton	42,0	14,-	11,6	8,-	9,0	7,-
	Viscose	52,7	23,-	36,7	15,-	33,0	15,-

Initial : Coton : 44,5 kg. - 10,3 %

Viscose : 60,3 kg. - 10,2 %

imines -NH- de l'urée tel que cela se produit sur les tissus traités aux résines urée-formol.

C) Sur les textiles traités par un mélange urée-formol non précondensé

BEST-GORDON trouve une plus forte teneur moléculaire en formol résiduaire qu'en azote. E. ELÖD évoque des résultats analogues et pense que le formol restant est en partie sthénosé.

En fait notre procédé ne libère pas au moment de la condensation la quantité de formol nécessaire au sthénosage. Il nous a semblé intéressant de réaliser des conditions où de fortes teneurs en formol seront libérées au moment du traitement thermique. Nous verrons alors si les quantités de formol résiduaire sont plus élevées que celles en azote.

Le bain est constitué par un mélange urée-formol non précondensé ayant la même composition que le précondensat habituel :

110 g urée, 330 cm³ CH₂O à 30 %, 8 g NH₄NO₃ par litre d'eau.

Il est préparé juste avant imprégnation. En effet sa stabilité est très faible par suite de la libération d'acide nitrique, qui catalyse très rapidement la réaction de condensation dans le bain.

L'échantillon de coton exprimé à 100 % est soit séché à température ordinaire, soit porté directement aux températures habituelles de condensation (10 mn à 150 et 180°).

Les résultats portés dans le tableau XXIII et sur le graphique 27, indiquent une teneur en résine résiduaire plus élevée à celle des échantillons traités par le précondensat habituel. On pourrait croire à l'existence de pontages plus nombreux, mais les mesures mécaniques montrent que les critères d'infroissabilité - hausse de l'angle de froissage, chute de la résistance dynamométrique - sont moins marqués que ceux du traitement habituel, et ne corroborent pas cette hypothèse (voir tableaux XXIV et XXV). Il faut donc supposer qu'il se forme dans ces conditions une résine moins efficace, mais plus résistante à l'hydrolyse.

Mais il est surtout important de noter qu'aux hautes températures de condensation, la teneur moléculaire en formol résiduaire est supérieure à celle de l'azote, ce qui montre bien que c'est le taux de formaldéhyde au moment de la condensation thermique qui conditionne ce rapport.

CONCLUSIONS

- I) Nous avons pu apporter quelques arguments en faveur de la formation d'un grand nombre de pontages résine-cellulose avec des températures de condensation supérieures à 125°.

 - 2) Le sthénosage est peu important au cours du traitement habituel, la teneur en formol libre étant insuffisante au moment de la condensation. Mais la formation de pontages oxyméthyléniques est vraisemblable si on opère avec un précondensat contenant une forte teneur de formaldéhyde libre.
-

TROISIEME PARTIE

=====

Chapitre IV

DEMONTAGE DE LA RESINE PAR L'ACIDE POLYSTYROLNESULFONIQUEI.- Partie théorique.II.- Partie expérimentale.

I.- PARTIE THEORIQUE

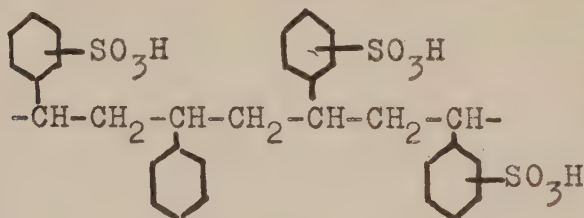
Introduction

Il est certain que l'utilisation de conditions thermiques plus sévères conduit à des résines insolubles de nature différente.

Cette nature différente semble se marquer par une meilleure résistance au lavage (II6) (Voir également Chapitre III).

La résistance à l'hydrolyse par les acides dilués est également augmentée. ELÖD et GRAESER, qui effectuent des tests de teinture au Bleu Kiton V en milieu relativement acide (20 minutes à 80°, pH = 2,6, rapport du bain 1:20), constatent une augmentation de la teinte en fonction du degré de condensation thermique. Cela est expliqué et vérifié par une plus faible proportion de résine hydrolysée par le bain de teinture (99).

Nous avons refait des essais analogues en traitant les échantillons résinifiés par une solution d'acide polystyrolènesulfonique N/10, dans les conditions du démontage habituel à l'acide chlorhydrique N/10 (1 heure à 60°, rapport du bain 1:30)



L'acide polystyrolènesulfonique, dont la formule figure ci-dessus, est préparé par sulfonation directe du polystyrolène et est entièrement débarrassé des anions non macromoléculaires (Voir partie expérimentale).

Nous pensions d'abord qu'en employant un acide de même force que l'acide chlorhydrique, mais de poids moléculaire très élevé, celui-ci ne pourrait pas pénétrer à l'intérieur de la fibre et n'enlèverait que la résine située à la surface. Cette méthode permettrait ainsi de localiser quantitativement la résine à l'extérieur ou à l'intérieur de la fibre.

Notons dès à présent que cette idée s'est avérée inexacte et que l'acide polystyrolènesulfonique pénètre bien à l'intérieur. Toutefois les résultats obtenus nous ont permis d'avancer l'hypothèse de résines à réseau plus ou moins serré.

Résultats

Les échantillons de viscose et de coton provenant des essais de condensation à température élevée (Chapitre II) sont d'abord soumis à un lavage préalable pendant 24 heures à l'eau courante froide, en vue d'éliminer tous les ions solubles. En effet, les anions non macromoléculaires risquent de faire pénétrer les cations hydrogène plus facilement à l'intérieur de la fibre. On traite ensuite les échantillons lavés par la solution d'acide polystyrolène-sulfonique, exactement N/10, pendant 1 heure à 60° (rapport du bain 1:30).

Les pertes de résine, mesurées par les teneurs en azote résiduaire, sont exprimées par rapport au poids du tissu résinifié initial et conditionné à 20°, 65°H.

Les résultats ont été inscrits dans le tableau XXVI et sur les graphiques 28.

- 1° En premier lieu la méthode de démontage à l'acide polystyrolènesulfonique ne permet pas de localiser la résine par rapport à la fibre, car elle enlève aussi bien la résine située à l'extérieur que celle de l'intérieur. En effet, les tissus condensés à température ordinaire ou peu élevée perdent la majeure partie de leur résine, bien que celle-ci se trouve uniquement située à l'intérieur de la fibre (Voir localisation de la résine, chapitre II).
- 2° Les résines condensées à des températures supérieures à 125° résistent mieux à l'hydrolyse que celles traitées à des températures inférieures. Notons cependant que la viscose présente des pertes de résine plus élevées que le coton.

Discussion

Il semble très difficile d'interpréter ces résultats, qui diffèrent du fait que l'acide pénètre plus ou moins facilement dans la fibre résinifiée. Cela expliquerait en premier lieu les pertes à l'hydrolyse plus élevées pour la viscose que pour le coton. En effet, la structure interne du coton entrave en elle-même la pénétration de l'acide.

Deux explications sont possibles :

- 1) Existence d'un nombre très élevé de pontages résine-cellulose

Ce nombre serait supérieur à celui trouvé sur le tissu après démontage de la résine par l'acide chlorhydrique, lequel serait insuffisant pour expliquer

T A B L E A U N° XXVI

=====

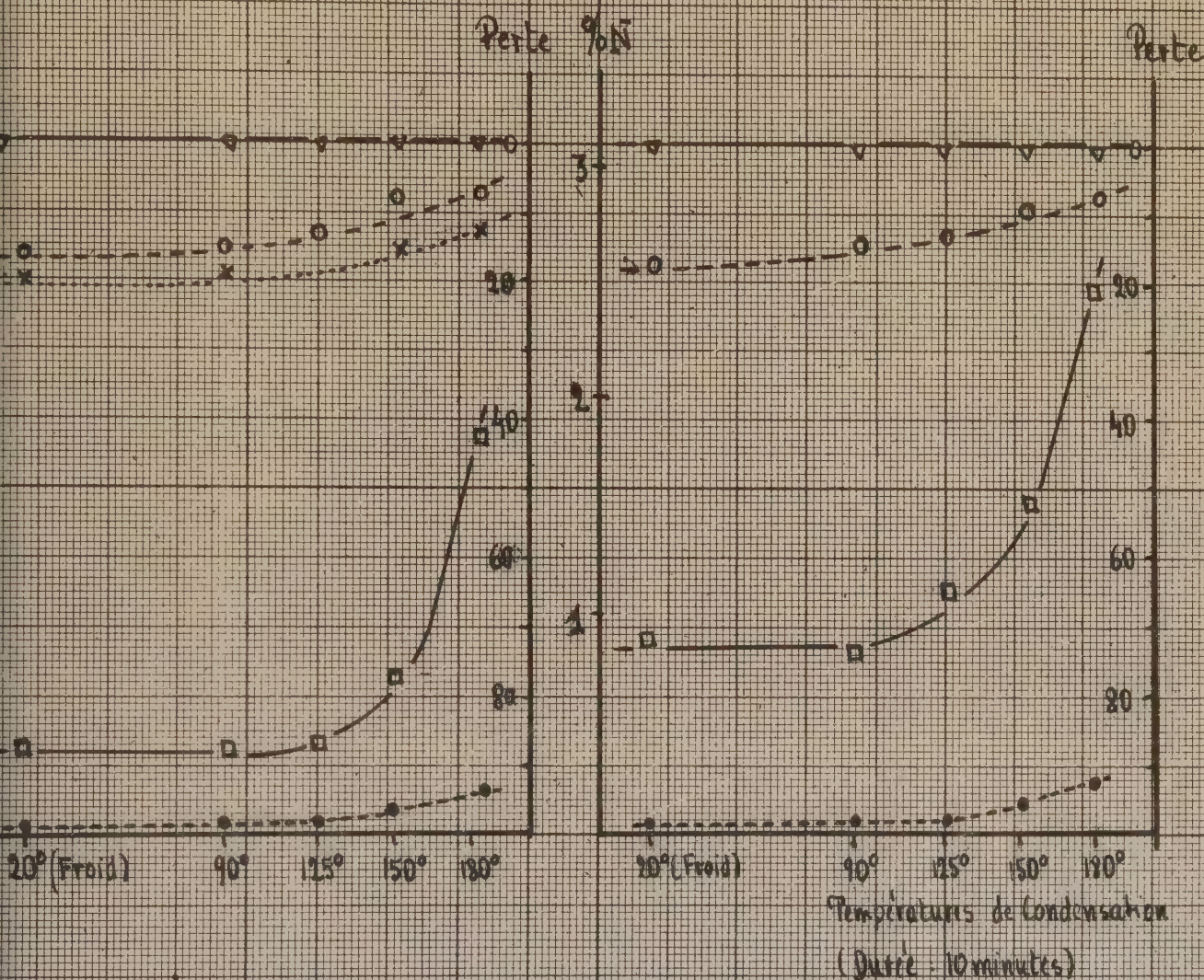
Taux de résine résiduaire après hydrolyse à l'acide polystyrènesulfonique

exprimés en % N par rapport au poids du tissu résinifié initial et conditionné, et en % de perte par rapport au taux de résine initial.

	Traitement	Froid		90° - 10 mn.		125° - 10 mn.		150° - 10 mn.		180° - 10 mn.		180° - 2,5 mn.	
		% N	perte	% N	perte	% N	perte	% N	perte	% N	perte	% N	perte
V I S C O S E	Tissu initial	4,68	-	-	-	4,69	-	4,72	-	4,70	-	4,70	-
	Lavage 24 H. à l'eau courante froide	3,92	16 %	3,96	15,4 %	4,04	13,8 %	4,36	7,5 %	4,35	7,5 %	4,09	13 %
	Traitement à l'eau 1 Heure à 60°	3,80	18,7 %	3,80	18,7 %	-	-	4,01	15 %	4,10	12,8 %	3,75	20 %
	Hydrolyse par l'aci- de polystyrènesul- fonique N/10, 1 Heu- re à 60°	0,53	88,5 %	0,55	88,3 %	0,65	86,1 %	1,07	77,2 %	2,71	42,3 %	0,45	90,5 %
	Démontage à l'acide chlorhydrique N/10, 1 Heure à 60°	0,04	99 %	0,06	98,5 %	0,07	98,5 %	0,10	97,8 %	0,27	94,1 %	0,05	99 %
C O T O N	Tissu initial	3,14	-	-	-	3,12	-	3,15	-	3,15	-	3,14	-
	Lavage 24 H. à l'eau courante froide	2,60	17 %	2,67	15 %	2,70	13,4 %	2,85	9,5 %	2,89	8,2 %	2,65	15,9 %
	Hydrolyse par l'aci- de polystyrènesul- fonique N/10, 1 Heu- re à 60°	0,88	72 %	0,82	74 %	1,10	65 %	1,54	51,1 %	2,50	20,6 %	1,0	68,2 %
	Démontage à l'acide chlorhydrique N/10, 1 Heure à 60°	0,03	98,9 %	0,05	98,5 %	0,06	98,2 %	0,087	97 %	0,22	93,2 %	-	-

aphiques 28

Taux de Résine Résiduaire après montage à l'acide polystyrènesulfonique.



VISCOSE

COTON.

Tissu initial

T. lavé 24h. Eau froide

T. traité à l'eau 1h à 60°

T. démonté par l'acide polystyrènesulfonique 1h à 60°

T. démonté par l'acide chlorhydrique 1h à 60°

es % d'Azote sont exprimés par rapport au poids du tissu résinifié initial conditionné,
es pertes en % par rapport au taux de résine initial.

d'aussi grandes différences de comportement à l'acide polystyrolènesulfonique (le taux de résine résiduaire ne dépasse jamais 5 % de la résine totale).

Si cette hypothèse est vraie, nous devons observer, en fonction du traitement thermique, une augmentation énorme de la résistance au froissage du coton traité infroissable, de loin supérieure à celle mesurée sur les mêmes tissus démontés à l'acide chlorhydrique. Or, cela n'est pas exact, comme nous avons pu le montrer dans le chapitre II (voir graphique N° 2I).

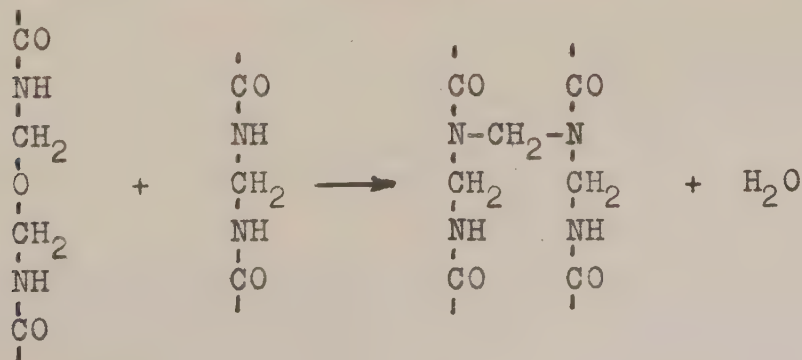
Si l'on ne peut rejeter totalement l'hypothèse de la formation d'un grand nombre de pontages résine-cellulose, il semble que ce ne soit pas la cause réelle de l'augmentation anormale de la résistance à l'hydrolyse par l'acide polystyrolènesulfonique.

2) Formation d'une résine à réseau plus serré

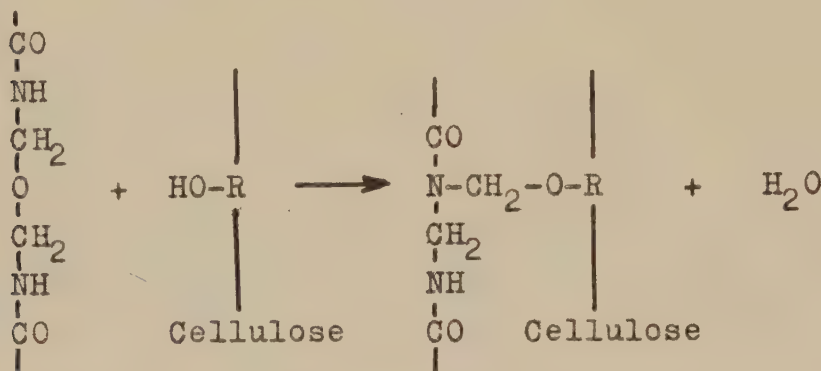
Au cours du traitement thermique il se créerait des nouveaux pontages dans la résine. Ces pontages ne peuvent se faire qu'à partir d'une forme de formaldéhyde, indosable iodométriquement. Cela exclut immédiatement la formation de nouvelles liaisons à partir de groupes méthyloliques ou de formaldéhyde libre polymérisé (la présence de polyoxyméthylène semble d'ailleurs improbable par suite de la faible teneur en formol libre présente au moment de la condensation).

Une dernière hypothèse s'offre à nous.

En considérant le rapport urée-formol de la résine, on remarque qu'il y a sensiblement 1,8 $-CH_2-$ pour 1 N. Il se pourrait que la résine condensée à basse température contienne un nombre élevé de pontages diméthylène-éther, lesquels se transformeraient sous l'effet conjugué de la température et de l'acide du catalyseur en pontages monométhyléniques :



Ce même mécanisme expliquerait d'ailleurs aussi la formation des liaisons résine-cellulose, qui, comme il ressort de nos propres résultats du chapitre III, se forment surtout à chaud.



II.- PARTIE EXPERIMENTALE

A) Préparation de l'acide polystyrolènesulfonique

Principe

L'acide polystyrolènesulfonique est préparé par sulfonation directe du polystyrolène à l'acide sulfurique concentré (II7, II8). Il se produit d'abord une sulfonation des noyaux aromatiques du polystyrolène, suivie d'une formation de sulfones $\text{-SO}_2\text{-}$ reliant les noyaux aromatiques des chaînes voisines. Il en résulte, à partir d'un certain stade réactionnel, une diminution de la solubilité du produit sulfoné, qui conduit rapidement à un réseau moléculaire tridimensionnel insoluble dans l'eau.

Mode opératoire

50 g de polystyrolène commercial sont dissous à chaud dans 350 cm³ de cyclohexane préalablement séché

.....

Nous tenons à remercier Messieurs H. MANGUIN et M. SCHMIDGEN qui ont participé à la préparation et à la purification de l'acide polystyrolènesulfonique.

sur du sulfate de soude anhydre. On opère sur bain-marie dans un ballon à 2 tubulures de 2 litres, surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur. L'opération nécessite 6 heures.

On ajoute ensuite 350 cm³ d'acide sulfurique concentré pur, et on chauffe sur bain-marie pendant 12 heures. Le cyclohexane qui distille en pseudoazéotrope avec l'eau, est remplacé de temps en temps par des quantités équivalentes de cyclohexane anhydre. Le polystyrolène, au fur et à mesure qu'il se sulfone, passe dans la phase sulfurique.

Après 12 heures de chauffage, le cyclohexane surnageant ne contient plus de polymère et est entièrement distillé. On dilue la phase sulfurique par 300 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Le milieu devient de moins en moins visqueux, et on suit toutes les 5 minutes la solubilité du produit sulfoné par un essai de dissolution dans l'eau. On arrête au moment où l'acide polystyrolènesulfonique est entièrement soluble. Il faut éviter de dépasser ce stade, sinon le produit de sulfonation devient de nouveau insoluble par suite de la formation de sulfones

La dernière phase de la sulfonation, après élimination du solvant, nécessite généralement 1 heure à 80°. Elle peut être accélérée en chauffant sur bain d'huile à 120°.

Il semble bien que le polystyrolène subit une dépolymérisation au cours de cette réaction.

B) Séparation de l'acide polystyrolènesulfonique de l'acide sulfurique

Principe

Ces opérations sont basées sur le fait que l'acide polystyrolènesulfonique et ses sels sont solubles en solution diluée mais précipitent en milieu concentré d'électrolytes (II9).

Mode opératoire

Après refroidissement on verse le contenu du ballon dans un minimum d'eau froide (500 cm³), de manière à séparer, par décantation, l'acide polystyrolènesulfonique insoluble sous forme d'une masse visqueuse grisâtre, de l'acide sulfurique soluble.

L'acide polystyrolènesulfonique est ensuite entièrement dissous dans 2 litres d'eau et neutralisé par du carbonate de baryum solide. La neutralisation est très lente et nécessite au moins 4 heures. Le sulfate de baryum précipite, tandis que le sel de l'acide polystyrolènesulfonique reste soluble par suite de la faible quantité de cations baryum présente dans la solution. On sépare le sulfate de baryum et le carbonate de baryum en excès, par filtration et centrifugation.

Le polystyrolènesulfonate de baryum est retransformé en acide par passage sur une colonne chargée d'une résine à échangeurs de cations (Amberlite IR 120). L'absence du baryum est vérifiée gravimétriquement par calcination en présence d'acide sulfurique. On obtient ainsi une solution d'acide polystyrolènesulfonique colorée en jaune clair.

C) Contrôles

I^a Taux de sulfonation

Le taux de sulfonation a été déterminé sur le sel de baryum, recueilli après évaporation de la solution. On le transforme après séchage sous vide sur P_2O_5 en sulfate de baryum par addition d'acide sulfurique et calcination.

Poids du polystyrolènesulfonate de baryum sec:

0,2089 g

Poids du sulfate de baryum correspondant : 0,0802 g

% Ba : 22,5 %

% Ba pour I -SO₃H par I noyau benzénique : 27,3 %

% Ba pour I -SO₃H par 2 noyaux benzéniques: 19,3 %

Nous avons donc sensiblement un groupe sulfonique par I à 2 noyaux benzéniques. Notons que ce dosage est imprécis par suite de la présence possible de groupes sulfones et d'acide sulfonique non neutralisé en sel de baryum.

2^a Titre acidimétrique

La solution d'acide polystyrolènesulfonique peut être directement titrée par la soude N/10 en présence de Rouge de Méthyle comme indicateur coloré.

Des résultats analogues sont trouvés si on opère par la méthode potentiométrique à l'électrode de verre ou en présence de chlorure de potassium.

3^a Recherche d'anions non macromoléculaires

Nous opérons en dialysant la solution dans des conditions standard à travers une membrane de cellophane.

Appareillage et mode opératoire

La membrane cellulosique est cylindrique. Ce cylindre a une longueur de 10 cm et un diamètre de 15 mm. Il est fermé aux deux extrémités par un bouchon de caoutchouc. Le bouchon supérieur est transpercé par un tube de verre de 40 cm de long.



On remplit avec 20 cm³ de la solution à étudier. Le tout est plongé dans un tube de verre cylindrique contenant 50 cm³ d'eau distillée.

Il se produit d'une part une diffusion de l'eau de l'extérieur vers l'intérieur de la cellule, d'autre part une dialyse des acides minéraux, ou peu condensés, vers l'extérieur.

On mesure le pH extérieur au moment de l'équilibre, c.à.d. après 4 jours, ce qui indique la présence d'anions pouvant diffuser à travers la cellophane.

Résultats

La solution finale d'acide polystyrolènesulfonique, laquelle a été ramenée au titre exactement N/10, indique après 4 jours un pH de 2,9.

Sensibilité : Si dans une expérience témoin on ajoute de l'acide sulfurique de manière à avoir une

solution d'acide polystyrolènesulfonique avec un titre N/1000 en H_2SO_4 , on mesure un pH de 2,7.

D) Purification de l'acide polystyrolènesulfonique

Les résultats des essais de dialyse nous ont obligé à effectuer une purification plus poussée, qui est obtenue en faisant passer l'acide polystyrolènesulfonique sur des colonnes à échangeurs d'anions de marque Amberlite IRA 410 AG. En effet ces colonnes retiennent préférentiellement les ions non macromoléculaires qui pénètrent plus facilement à l'intérieur des grains de résine.

Après 6 passages sur une colonne de 1 mètre de long, activée avant chaque nouveau passage par de la soude N/2, nous obtenons une solution d'acide polystyrolènesulfonique dont l'essai de dialyse indique un pH extérieur de 3,6. Ce résultat n'est plus modifié par un nouveau passage sur la colonne à échangeurs d'anions.

E) Stabilité des solutions d'acide polystyrolènesulfonique

Les solutions d'acide polystyrolènesulfonique se dépolymérisent très rapidement par suite de la formation de moisissures. On les conserve en ajoutant 1 % de 2,4 - Dichlorophénol. La stabilisation est vérifiée par les tests de dialyse.

Tous les essais de démontage de la résine sur le tissu sont effectués avec la même solution d'acide polystyrolènesulfonique.

CONCLUSIONS

Au cours du traitement infroissable nous avons pu mettre en évidence deux réactions de condensation différentes de la résine sur le textile, dont l'une est appelée condensation "chimique", l'autre condensation "thermique".

I) Condensation "chimique"

Nous appelons ainsi la réaction de transformation des fonctions méthyloliques $\text{-CH}_2\text{OH}$ en pontages méthyléniques $\text{-NH-CH}_2\text{-NH-}$ ou $\text{-NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-}$, indosables iodométriquement.

Cette réaction, sensiblement analogue à celle qui existe dans le bain d'imprégnation, a pu être étudiée d'une manière ralentie sur les textiles conservés après imprégnation à température ambiante.

La résistance de la résine au lavage, ainsi que les caractéristiques mécaniques du tissu traité, sont essentiellement régies par le degré d'avancement de cette réaction. A température ordinaire elles ne changent plus à partir du moment où tout le formaldéhyde méthylolique a disparu.

Le pH modifie la vitesse réactionnelle, mais il conduit également, dès le départ, à des résines condensées de nature, semble-t-il, différente, puisqu'elles confèrent d'autres caractéristiques mécaniques au textile.

2) Condensation "thermique"

Cette réaction, que nous avons nommé ainsi parce qu'elle ne se produit qu'aux températures élevées, a lieu après la disparition des fonctions méthyloliques.

L'élévation de la température ou l'augmentation de la durée de chauffage produit des résines dont les états chimiques et macromoléculaires sont encore mal connus. Elles sont caractérisées par des résistances au lavage et à l'hydrolyse par l'acide polystyrolènesulfonique plus élevées.

Il se crée corrélativement un nombre supérieur de pontages chimiques entre la résine et la cellulose.

Au cours de notre procédé il semble par contre ne pas y avoir de sthénosage, la teneur en formaldéhyde libre étant insuffisante au moment de la condensation

thermique.

La résistance au froissage du textile est augmentée, et cela est probablement à relier à l'augmentation du nombre de liaisons résine-cellulose.

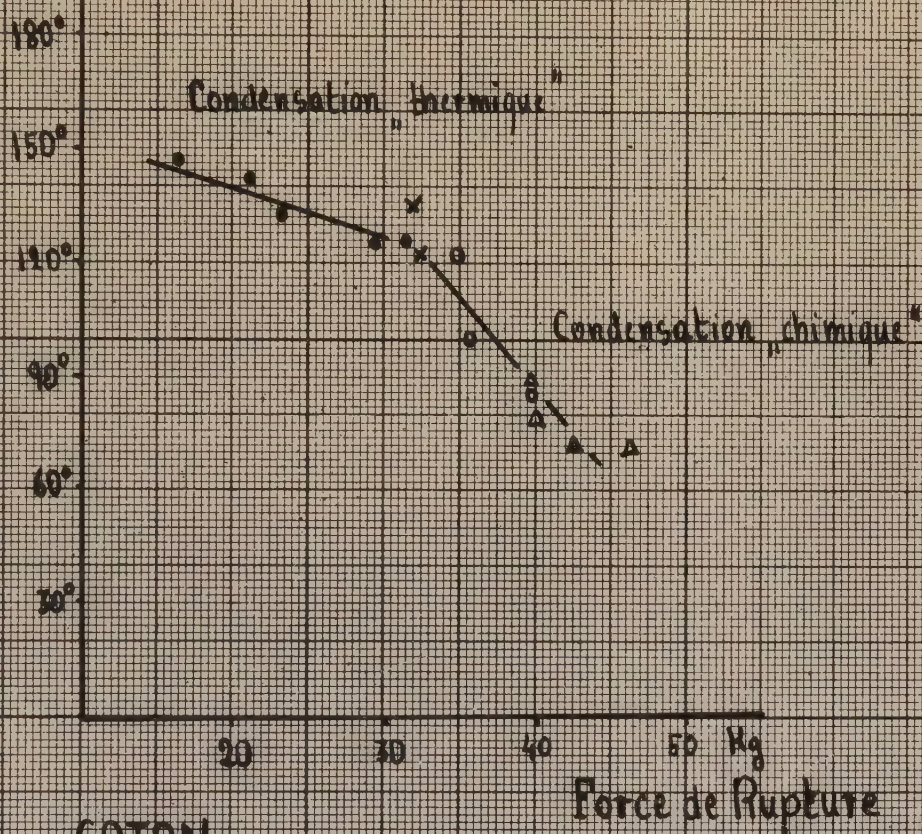
Pour expliquer ces modifications nous proposons la transformation des pontages éther-oxyde en de nouveaux pontages monométhyléniques pouvant relier un élément d'urée soit à un élément d'urée voisin, soit directement à la chaîne cellulosique.

Enfin, il semble que la chute systématique de la résistance dynamométrique, telle qu'elle a inévitablement lieu pour le coton, ne peut être atténuée en modifiant le degré de condensation "chimique" ou "thermique" de la résine, qu'aux dépens d'une résistance au froissage moins bonne. Le graphique 29, dans lequel nous avons porté l'angle de froissage du coton en fonction de la force de rupture, vérifie cette constatation. On y voit de plus que la courbe possède une pente différente en fonction de la condensation "chimique" ou "thermique", ce qui prouve bien l'effet différent de ces deux sortes de condensation.

.....

Graphique 29

Angle de Froissage



COTON.

Condensation "chimique"

Froid : I Nitrate x
 II Nitrate Acétate o
 III Acétate Δ

voir chapitre I.

Condensation "thermique"

Chaudière 10 minutes à 90°, 125°, 150° et 180°
 (Nitrate)

voir chapitre II.

QUATRIEME PARTIE

=====

AVANT-PROPOS

Si à l'heure actuelle le traitement infroissable par les résines urée-formol n'a pas, pour le coton, l'importance qu'il a pris pour la viscose, cela est en partie dû à des défauts inhérents à la structure même de la fibre.

Nous avons pu constater dans la troisième partie que la chute systématique de la résistance à la traction, telle qu'elle apparaît pour le coton, ne pouvait être atténuée qu'aux dépens de la résistance au froissage.

Nous étudierons, dans cette quatrième partie, l'effet du support cellulosique sur le comportement dynamométrique de la fibre après traitement infroissable. Elle comprendra trois divisions :

I. Introduction.II. Quelques résultats expérimentaux.III. Théorie de rupture des fibres résinifiées.

.....

I.- INTRODUCTION

Les premiers auteurs qui s'efforcèrent d'expliquer les causes des modifications mécaniques sur les textiles traités infroissable, relièrent les différences de comportement à la capacité de gonflement à l'eau de la fibre non traitée, une fibre gonflant beaucoup étant favorisée par rapport à une fibre gonflant peu (8).

Du fait que le taux de gonflement est en rapport étroit avec le rapport domaine cristallin/domaine amorphe (I20), il semble assez normal de comparer le comportement mécanique après traitement infroissable au taux de cristallinité, ou, mieux, au taux moyen d'organisation de l'ensemble des macromolécules constitutives de la fibre.

W. RUEMENS remarque l'analogie certaine entre la résistance à la traction du textile résinifié et le rapport des résistances du textile initial aux états sec et mouillé (93). En effet, la résistance au mouillé du coton est généralement identique, sinon légèrement supérieure à celle mesurée à l'état sec. Par contre pour la viscose, elle accuse une diminution de 40 à 60 % par rapport à la résistance au sec. RUEMENS explique cela par le fait que l'eau écarterait les fibrilles de la viscose et romperait ainsi les rares points de contact existants, mais paralléliserait davantage les chaînes moléculaires du coton. Ainsi, plus la résistance au mouillé est diminuée, mieux la cellulose correspondante conviendrait au traitement infroissable.

A.R. SMITH tente le premier d'expliquer le mécanisme de rupture des fibres résinifiées (II6) : La résine ne peut pénétrer que dans les parties amorphes, dont elle augmenterait la résistance à la traction. Les régions cristallines ne sont par contre pas imprégnées de résine, laquelle se déposerait à leur surface. Selon ce même auteur, ce dépôt de résine à la surface des régions cristallines conduirait à un effet analogue à celui constaté si elle se trouve déposée à la surface extérieure de la fibre.

On remarque néanmoins que cette dernière hypothèse n'apporte pas une explication claire. Nous essayerons d'émettre, à l'appui de quelques faits expérimentaux, une hypothèse plus détaillée du mécanisme de rupture des textiles traités aux résines urée-formol.

II.- QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous étudierons successivement quatre exemples différents, choisis dans la littérature ou réalisés par nous-mêmes, et qui mettent en évidence l'effet de la structure submicroscopique de la fibre sur les modifications dynamométriques du textile traité.

Nous vérifierons également les relations existant entre le traitement infroissable et le taux de gonflement à l'eau de la fibre initiale d'une part, le rapport des résistances au mouillé et au sec du textile non traité, d'autre part, en vue de trouver un test pratique permettant de prévoir à l'avance les modifications de la résistance à la traction.

- A. Influence du taux de résine déposée à l'intérieur de la fibre.
- B. Influence du degré de condensation de la résine dans le bain d'imprégnation.
- C. Comportement au traitement infroissable de la viscose superétirée.
- D. Comportement au traitement infroissable du coton dégradé à l'acide.

A. Influence du taux de résine déposée à l'intérieur de la fibre.

Comme nous l'avons indiqué dans la première partie, on incorpore généralement 10 à 14 % de résine, exprimés par rapport au poids du tissu, dans le textile.

A.R. SMITH publie une courbe indiquant les modifications des résistances à la traction de la viscose et du coton en fonction de taux croissants en résine déposée (II6) (Voir graphique 30). On y voit que pour le coton la chute de résistance a déjà lieu pour de très faibles quantités de résine déposée. Pour la viscose la résistance passe par un maximum, puis tombe, pour des taux croissants en résine, à des valeurs inférieures à celle du tissu non traité.

.....

Notons également, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre III de la première partie, que l'angle de froissage augmente en fonction de la teneur en résine, pour ne plus se modifier à partir d'une certaine valeur.

Conclusions :

- I) La résistance dynamométrique du coton montre une forte diminution déjà pour de très faibles quantités de résine déposée. Cela nous permet de penser qu'une très faible quantité de résine déposée est active et cause la chute de la résistance dynamométrique du coton.
- 2) La viscose, qui contient un taux exceptionnellement élevé de résine à l'intérieur de la fibre, présente une résistance à la traction inférieure à celle du tissu non traité.

B. Influence du degré de condensation de la résine dans le bain d'imprégnation.

Nous avons pu voir dans le Chapitre III de la deuxième partie que la grosseur des particules de résine contenues dans le bain, augmente énormément à partir du moment où le pH se trouve inférieur à 6, bien que le nombre de pontages méthyléniques ait peu augmenté.

Nous étudierons maintenant l'influence du degré de condensation de la résine dans le bain sur le comportement infroissable des échantillons de viscose et de coton.

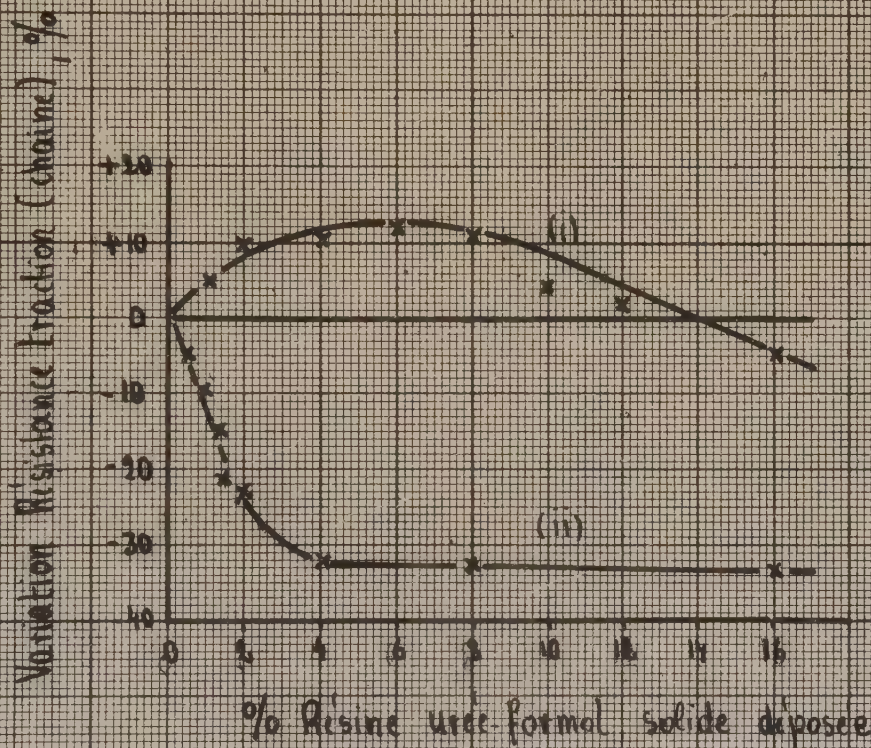
Les échantillons sont imprégnés par le même bain, à des intervalles de temps croissants à partir du moment de sa préparation, et dans des conditions déjà décrites dans le Chapitre II de la troisième partie. Les condensations à température élevée sont effectuées sur les échantillons qui ont subi un séchage préalable à température ordinaire.

Résultats :

- I) Résistance au froissage et à la traction (graphiques 31 et 32)

Graphique 30

INFLUENCE DU TAUX DE RESINE DEPOSEE.



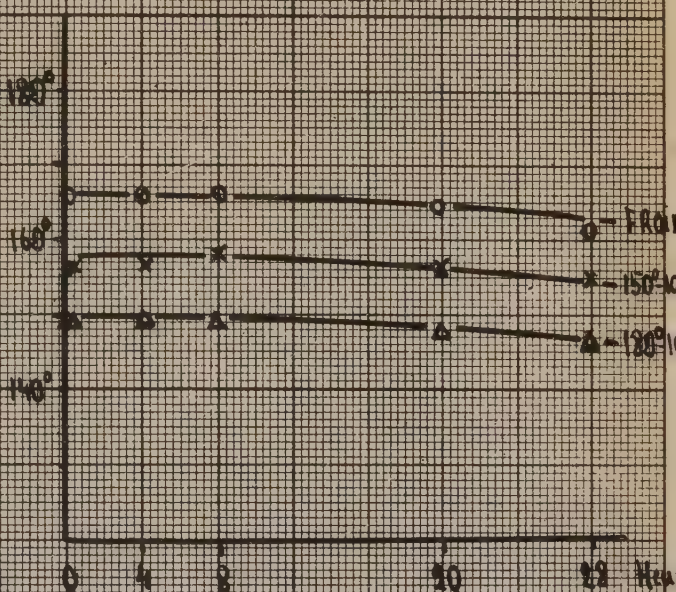
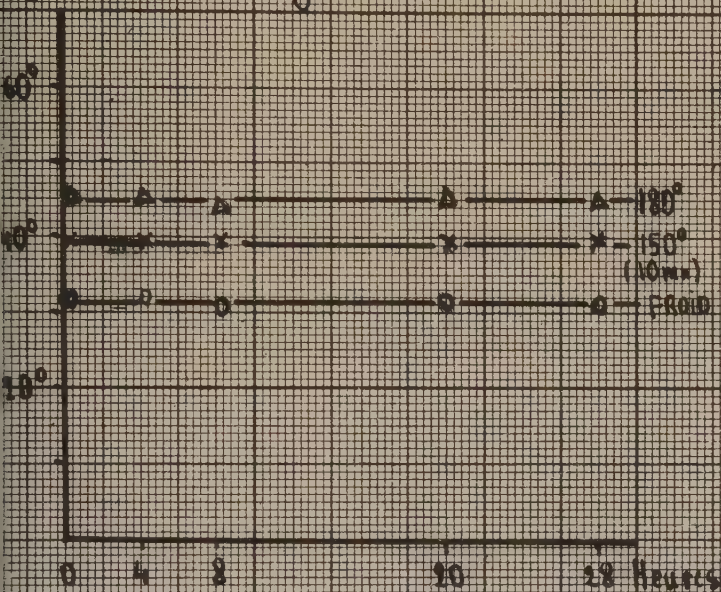
- (i) Rayonne Viscose, Utility 1009
(ii) Coton (114 g./sq. mètre)

A.R. Smith, J. Soc. Dyers Colourists, 40, 381 (1954)

Graphiques 31

INFLUENCE DE L'ÂGE DU BAIN D'IMPREGNATION

Angle de Froissage (°)



Age du Bain d'impregnation

COTON

VISCOSE

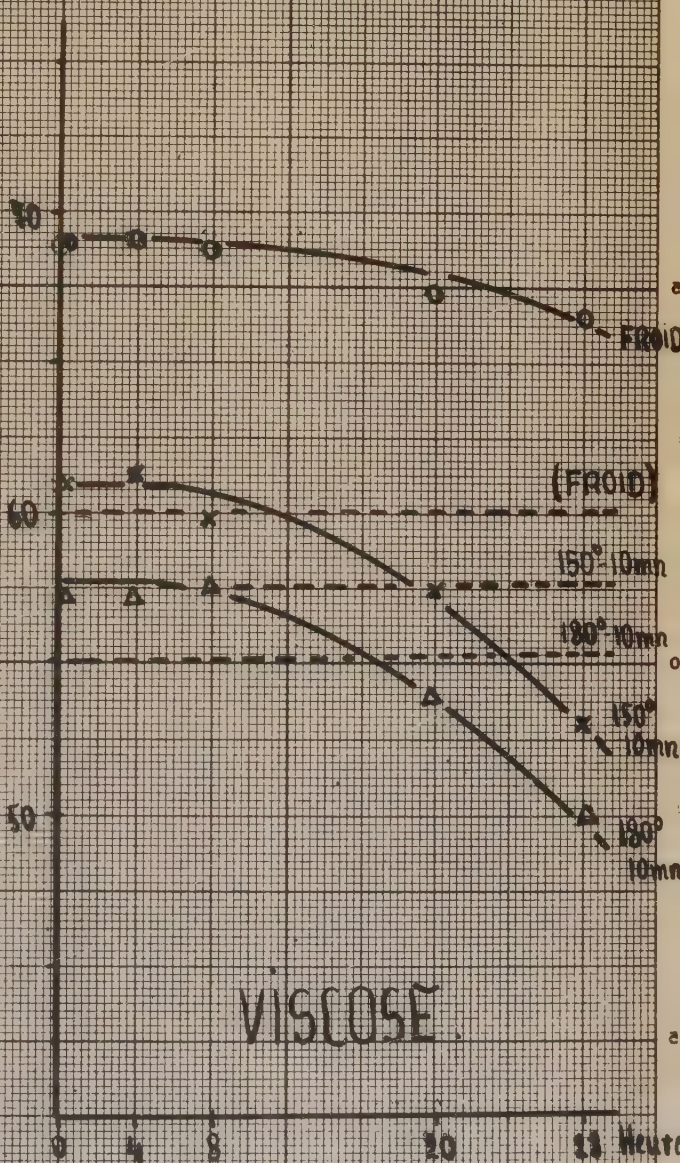
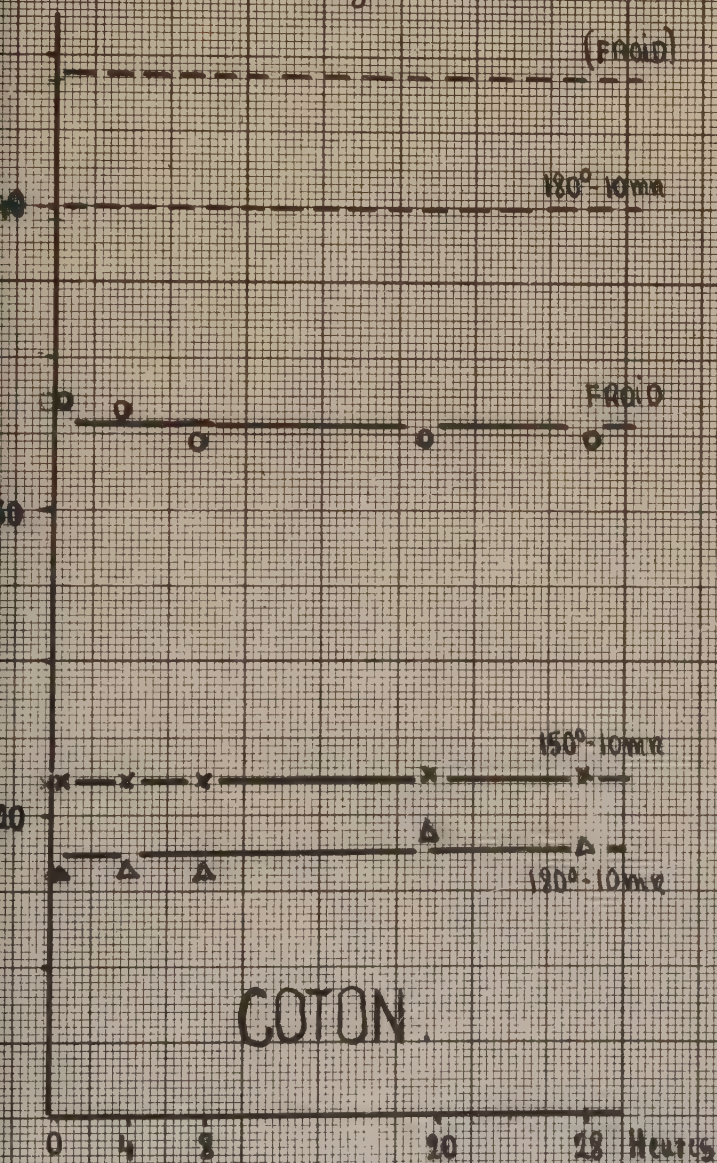
pH du Bain

Age :	0	4	8	20	28	Heures
pH :	7	6,1	5,8	4,9	4,3	

Graphiques 32

INFLUENCE DE L'ÂGE DU BAIN D'IMPREGNATION.

Force de rupture (Kg)



Age du Bain d'impregnation

Tissu non traité infroissable — — — — Initial, chauffé aux mêmes conditions

Tissu traité infroissable — — — —

La résistance au froissage, mesurée en fonction du vieillissement du bain, ne change pratiquement pas pour le coton; elle présente une très faible diminution pour la viscosse.

La résistance à la traction n'indique aucun changement pour le coton, mais montre pour la viscosse un abaissement assez sensible pour un bain âgé de plus de 15 heures. A des températures élevées de condensation, cette diminution porte la résistance dynamométrique à des valeurs inférieures à celles du tissu initial chauffé aux mêmes conditions.

2) Localisation de la résine

I.J. GRUNTFEST et D.D. GAGLIARDI considèrent la diminution de la résistance dynamométrique de la viscosse, traitée par un bain, dont le degré de condensation de la résine est très avancé, comme assez normale, car ils mettent en cause le fait que la résine se trouve essentiellement située à la surface de la fibre, ce qu'ils vérifièrent par des tests optiques de localisation de la résine (49). R. BERNEGGER fait des constatations analogues (71). Par contre KRAMER et GRAESER n'arrivent pas à identifier la présence de résine sur la surface extérieure de la fibre, bien que celle-ci était traitée par un bain de résine urée-formol relativement âgé (98).

Les tests de localisation au réactif de Bernegger et au Bleu Kiton V, appliqués sur nos échantillons de viscosse par MM. IWANOW et SCHNEIDER, n'indiquent non plus une différence de répartition en fonction de l'âge du bain : aucune présence importante de résine n'a pu être mise en évidence sur la surface de la fibre.

Ces résultats confirment ceux de KRAMER et GRAESER. Remarquons toutefois que le toucher du textile est affecté par l'âge du bain, ce qui était déjà vérifié par ces deux auteurs.

3) Degré de gonflement à l'eau

Nous avons effectué des mesures de gonflement pondéral sur les échantillons de coton et de viscosse traités infroissable par un bain de plus en plus âgé. Aucune différence n'a pu être constatée pour les 2 séries d'échantillons en fonction de l'âge du bain (Voir tableau XXVII).

Tableau XXVII

=====

Taux de gonflement à l'eau des textiles traités
infroissable en fonction de l'âge du bain d'imprégnation

Echantillon	Condensation	Bain fraîchement préparé	Bain âgé de 28 heures
VISCOSE	Froid	30,1 %	30,8 %
	10 mn. à 150°	26,6 %	26,1 %
COTON	Froid	17,6 %	17,9 %
	10 mn. à 150°	16,2 %	16,3 %

Conclusions

- 1) Aucune modification dynamométrique apparaît sur le coton par l'emploi d'un bain de plus en plus âgé.
- 2) En poussant le vieillissement du bain à l'extrême, on aura une viscose qui présente, comme le coton, un abaissement de la résistance à la traction par rapport au tissu initial, bien que la résine se trouve située à l'intérieur de la fibre.

Il ne semble donc pas que ce soit le dépôt de résine sur la surface de la fibre qui est la cause de la chute dynamométrique de la viscose traitée par un bain relativement condensé, comme le pensèrent d'abord GRUNTFEST et GAGLIARDI, même si, dans un cas extrême, ce dépôt est vérifié par les tests obliques de localisation. Cela serait plutôt dû à la présence de grosses particules de résine à l'intérieur de la fibre.

C. Comportement au traitement infroissable de la viscose superétirée

E. PIEPER indique les relations existant entre certaines propriétés des fibres de viscose, conditionnées par le processus de filage, et tout particulièrement le taux d'étirage, le degré d'orientation, et le comportement au traitement infroissable (45).

Ces études ont été effectuées sur des textiles à degrés d'étirage différents (Rayonne Lilienfeld étirée au maximum, rayonne viscose pour pneus, rayonne filée selon le procédé d'étirage normal, et rayonne filée sans étirage). Ces fibres présentent des grandes différences de résistance dynamométrique et d'allongement, mais par contre de très faibles différences au pouvoir gonflant.

E. PIEPER montre que plus l'étirage est grand et par conséquent le degré d'orientation élevé, moins l'angle de froissage est amélioré au cours du traitement infroissable.

Aux essais de résistance à sec et au mouillé, ce même auteur constate que les fibres étirées au maximum, soit le type Lilienfeld, ne présentent aucune différence après traitement aux résines, alors que les

autres, dont le degré d'orientation est moins élevé, montrent une résistance accrue de 30 % à sec et 70 % au mouillé.

Les mêmes traitements infroissables occasionnent une diminution du taux de gonflement d'une valeur identique, qui n'est donc pas influencée par la structure de la fibre.

Nous avons trouvé des résultats analogues en traitant un tissu de rayonne à haute ténacité d'après notre procédé de condensation de la résine à froid.

Les résultats ont été inscrits, comparativement à ceux de la viscose ordinaire et du coton, dans le tableau XXVIII. Nous y avons également ajouté les résistances des échantillons non traités aux états sec et mouillé, ainsi que le taux de gonflement à l'eau mesuré sur les fibres élémentaires non traitées par la résine.

Nos propres résultats confirment ceux de E. PIEPER.

Détails expérimentaux

- 1) Caractéristiques mécaniques du tissu de rayonne-viscose superétirée :
Chaîne Td 300 (I60) - Z 300
Trame idem
Contexture sur métier : 20 x 20
Armure : Toile.
- 2) Le traitement infroissable consiste à condenser la résine sur le tissu à température ordinaire après avoir imprégné par un bain normal et exprimé à 100 %.
- 3) Les résistances dynamométriques à l'état mouillé sont effectuées après imprégnation des éprouvettes pendant 2 heures dans de l'eau contenant 5 g de Tibalène AM par litre (87).
- 4) Le degré de gonflement pondéral à l'eau est mesuré, d'après les techniques déjà décrites dans le Chapitre III de la troisième partie, sur les

.....

Nous tenons à remercier Monsieur P. MEYER et le Comptoir des Textiles Artificiels à Bezons, qui ont bien voulu nous offrir l'échantillon de rayonne superétirée.

T A B L E A U N° XXVIII
=====

Comportement au traitement infroissable du coton, de la viscosc et de la rayonne superétirée

Echantillon	Angle de Froissage	Avant traitement						Après traitement			
		Résistance dynamométrique						Résistance dynamométrique			
		à l'état sec		à l'état mouillé		% mouillé par rapport à sec	Degré de gonflement (fibre)	à l'état sec		% p. rapport au tis. init.	
		Force kgs.	Allongt. %	Force kgs.	Allongt. %			Force kgs.	Allongt. %		
Coton	73	45,8	10,3	46,2	12,0	101 %	46,8	33,2	8,5	72,5 %	
Viscosc ordinaire	76	58,6	21	56,7	23	45 %	66,2	69	15,5	118 %	
Viscosc superétirée	80,5	88,8	30	60,2	40	68 %	72,0	88,0	28	99 %	

Remarque : Exprimage 100 % - Condensation à température ordinaire.

fibres déchiquetées, obtenues en coupant le tissu en biais à l'aide d'une lame de rasoir.

On élimine ainsi les facteurs dûs à la texture du fil.

Conclusions

- I) La viscose superétirée ne présente pas de changement de la résistance à la traction après traitement infroissable.
- 2) Il semble exister un rapport entre les résistances du tissu initial aux états sec et mouillé, et le comportement dynamométrique après traitement.
- 3) Le taux de gonflement à l'eau de la fibre initiale ne permet pas d'expliquer à lui seul le comportement infroissable.

D. Comportement au traitement infroissable du coton dégradé par hydrolyse à l'acide chlorhydrique

On se propose de voir si, en altérant profondément la structure interne du coton, on arrive à lui conférer un comportement semblable à celui de la viscose.

1° Hydrolyse du coton par l'acide chlorhydrique N à 60°

F.W. BAUER et E. PACSU montrent qu'en dégradant le coton par l'acide chlorhydrique N à 60°, on constate en premier lieu une chute rapide du DP de la cellulose, laquelle ne varie plus que très faiblement, même en prolongeant fortement la durée de réaction (I21). Ces auteurs mesurent un DP moyen de 300 après 6 heures d'hydrolyse, 200 après 24 heures.

Cela est expliqué selon HUSEMANN et SCHULZ, ainsi que d'autres auteurs, par la coupure préférentielle en début d'hydrolyse, de liaisons labiles réparties régulièrement dans la chaîne cellulosique (I22, I23, I24).

.....

Mise en oeuvre

Les échantillons de coton sont traités par l'acide chlorhydrique N, chauffé à 60°, pendant des durées déterminées (Rapport du bain I : 30). Ils sont ensuite lavés à l'eau courante froide.

Résultats :

- 1) Nous avons suivi la dégradation du coton par des mesures de résistance à la rupture aux états sec et mouillé (voir graphique 33). On remarque qu'à partir d'une certaine durée d'hydrolyse la résistance au mouillé prend une valeur inférieure presque de moitié à celle mesurée à l'état sec sur le même échantillon.
- 2) Les mesures de gonflement pondéral indiquent par contre une diminution du degré de gonflement, résultat qui est en parfait accord avec ceux de la littérature (graphique 34). En effet il est actuellement admis que l'hydrolyse en milieu acide est accompagnée d'une recristallisation de la cellulose (I25, I26).
- 3) L'angle de froissage diminue également (graphique 35). Cela est peut-être à relier à l'augmentation du taux de cristallinité de la cellulose (voir théorie du froissage en première partie).

2° Traitement infroissable du coton dégradé

Les différents échantillons de coton dégradé sont traités par un même bain d'imprégnation et exprimés à 100 %. La condensation de la résine sur le tissu est effectuée à température ordinaire.

Les résultats des mesures de résistance au froissage et à la traction ont été portés sur les graphiques 33 et 35.

- 1) L'angle de froissage du coton dégradé, puis traité infroissable, montre une diminution en fonction de la durée d'hydrolyse qui est comparable à la diminution enregistrée sur l'échantillon dégradé initial.
- 2) La résistance dynamométrique du tissu traité infroissable s'améliore en fonction de l'hydrolyse par rapport à celle du tissu dégradé à l'acide, mais non résinifié, et indique pour les échantillons très dégradés une augmentation relative de 20 %.

Conclusions

Le coton fortement dégradé par l'acide chlorhydrique se comporte de la même façon que la viscosse.

- 1) La résistance au mouillé est inférieure de moitié à celle mesurée à l'état sec.
- 2) Après avoir été traités par le procédé infroissable, les deux textiles présentent une amélioration de la résistance dynamométrique.

Enfin, il n'existe aucun rapport étroit entre le taux de gonflement à l'eau, le taux de cristallinité, et le comportement dynamométrique après traitement infroissable aux résines urée-formol.

Seule la différence des résistances au sec et au mouillé permet de prévoir à l'avance le comportement mécanique du textile traité.

III.- THEORIE DE RUPTURE DES FIBRES RESINIFIEES

On peut tenter d'expliquer les différences de comportement au traitement infroissable du coton et de la viscosse, en particulier au point de vue de leur résistance à la traction, par les connaissances que nous avons de la structure de ces fibres.

L'explication que nous donnons n'a qu'une valeur qualitative. D'autre part, nous axons notre point de vue uniquement sur le comportement de la fibre, négligeant ainsi l'influence de la structure du fil et la contexture du tissu, qui est pourtant l'objet de nos mesures.

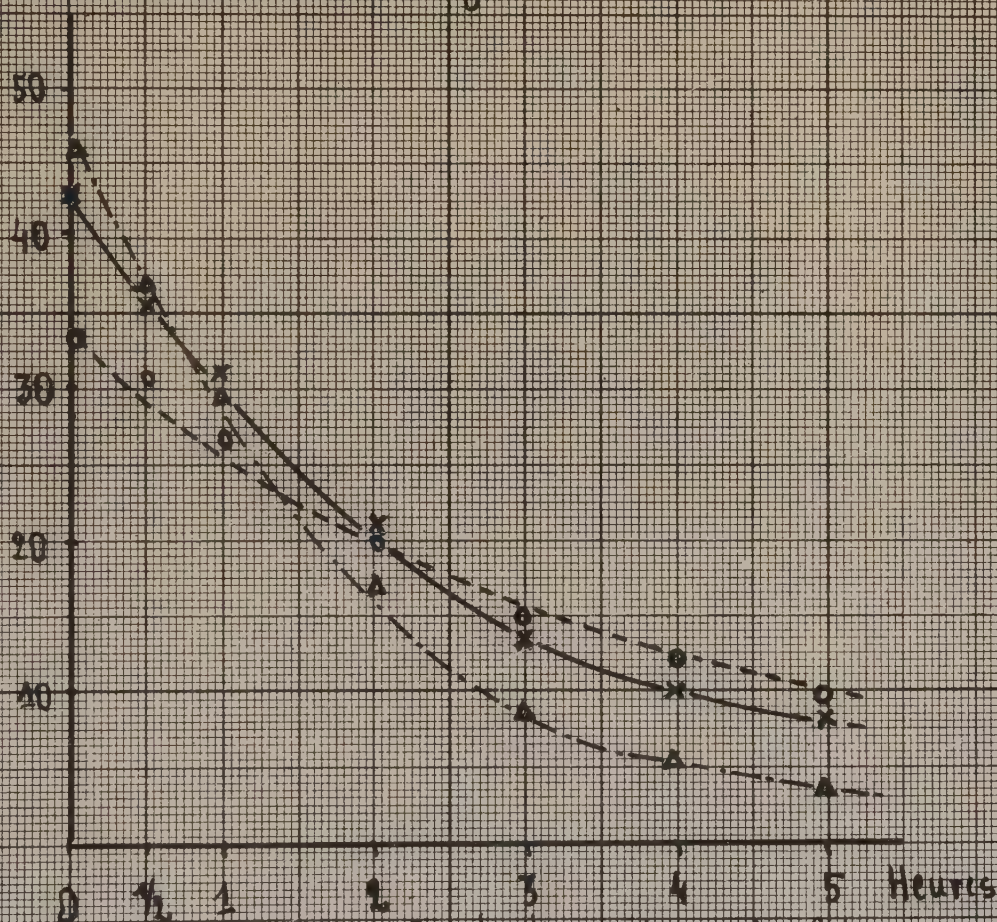
On sait que, soumises à une désagrégation brutale, et examinées au microscope électronique, les fibres cellulosiques révèlent des éléments de structure assez homogènes qui semblent conserver leur intégrité au cours de la préparation, et qu'on a depuis identifiés aux fibrilles élémentaires (I27).

Il est dès lors raisonnable de supposer que ces éléments conservent également leur intégrité

Graphique 33

TRAITEMENT INFROISSABLE DU COTON DÉGRADÉ

Force de Rupture (Kg)



Durée d'hydrolyse du Coton par HCl N à 60°

à l'état sec : Avant traitement infroissable —x—

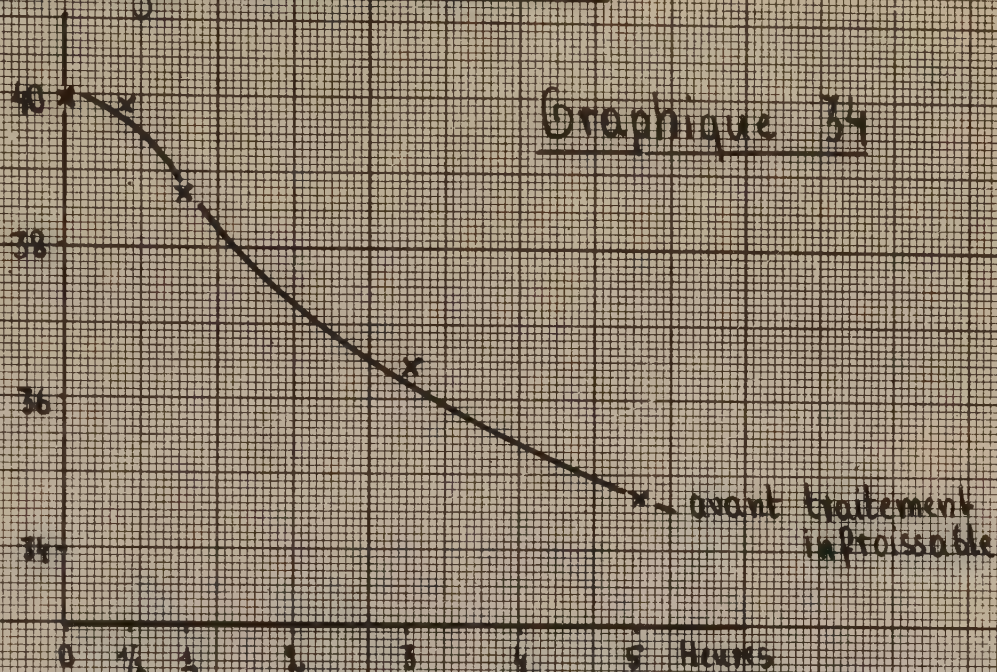
Après traitement infroissable ---o---

à l'état mouillé : Avant traitement infroissable —x—

Après traitement infroissable ---Δ---

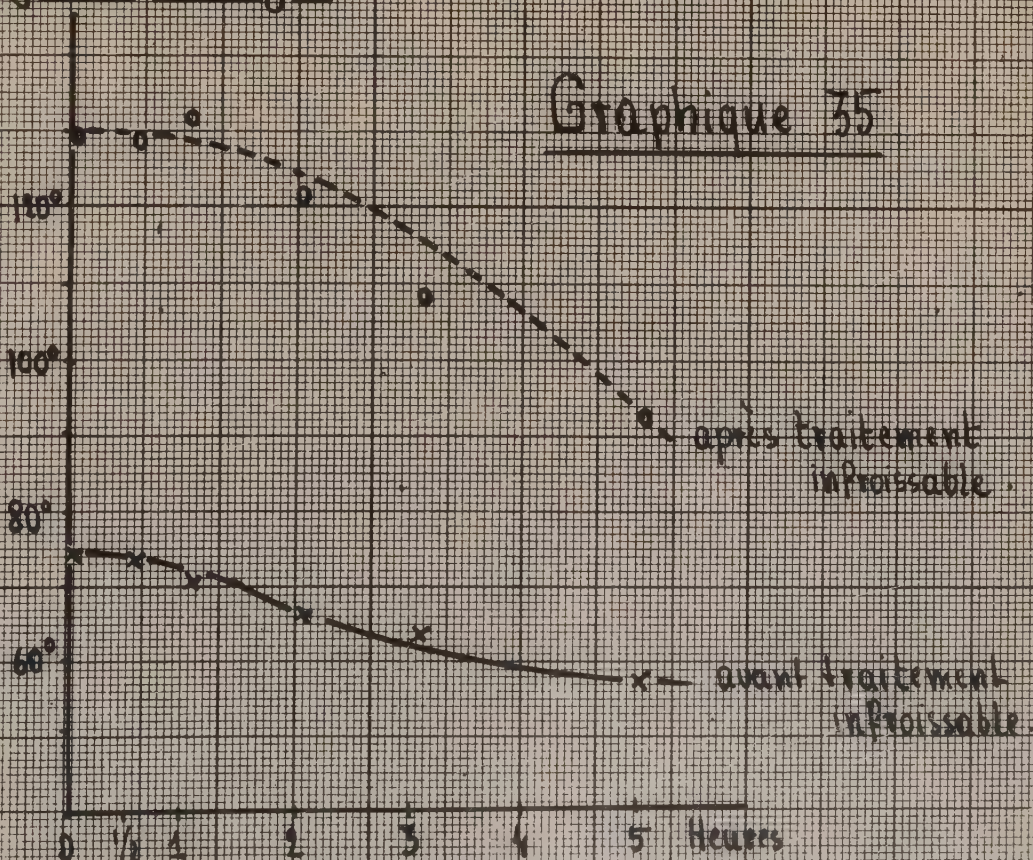
TRAITEMENT INFROISSABLE DU COTON DEGRADÉ

Taux de gonflement à l'eau (%)



Durée d'hydrolyse du coton par HCl N à 60°

Angle de froissage



Durée d'hydrolyse du coton par HCl N à 60°

au cours de l'épreuve de traction, et que c'est leur comportement sous l'effet de l'étirage qui conditionne pour la plus grande part le comportement de la fibre.

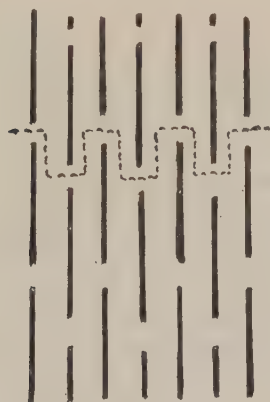
Certes les chaînes moléculaires peuvent également subir des déplacements internes au moment de l'étirage, surtout si leur densité de paquetage est peu élevée.

Dans le raisonnement qui va suivre nous considérerons des éléments mobiles, qui peuvent aussi bien être les fibrilles que les chaînes moléculaires.

A. VISCOSE

La fibre de viscose possède un taux de cristallinité faible et ses chaînes moléculaires, relativement courtes, sont placées d'une manière assez désordonnée. Il existe relativement peu de "points de contact" qui relient les chaînes entre elles par des liaisons du type hydrogène par exemple. Ces points de contact laissent une certaine mobilité aux portions de chaînes, lesquelles peuvent facilement changer d'orientation sous l'action d'une influence extérieure.

Soumis à la traction, les éléments mobiles se parallélisent dans la mesure où ils sont libres de le faire. Il se produit d'autre part un glissement irréversible de ces éléments qui conduira finalement à la rupture (Schéma II)



-----surface de rupture

Schéma II

Rupture par glissement des éléments mobiles

Si l'on fait subir à la fibre un traitement aux résines urée-formol, les points de contact entre les éléments mobiles sont renforcés. Dès lors le glissement d'un élément par rapport à ses voisins, prélude à la rupture de la fibre, sera plus difficile : la résistance dynamométrique est augmentée.

La parallélisation des fibrilles au premier stade de l'épreuve de traction est peu modifiée par le seul renforcement des points de contact, à moins que la résine ait été déposée en quantité très abondante, ou sous une forme déjà trop condensée. La résine s'accumule dès lors dans les espaces interfibrillaires et empêchera, pour des raisons d'encombrement, la parallélisation de certaines fibrilles en début de la traction. Cet effet conduirait à une diminution de la résistance dynamométrique, car la charge est supportée par un nombre plus réduit de fibrilles, les fibrilles parallélisées ne contribuant point à la force de réaction. La rupture de la fibre se fera alors essentiellement par une rupture des fibrilles bloquées, favorisée peut-être par un effet de sectionnement de la résine.

B. VISCOSE SUPERETIRÉE

La viscose superétirée se distingue de la viscose ordinaire par une résistance dynamométrique accrue, du fait que le degré d'orientation des chaînes cellulosiques dans le sens axial de la fibre, y est supérieur. Les fibrilles sont donc reliées entre elles par un plus grand nombre de points de contact. La rupture de la fibre n'est plus due à l'extraction des éléments mobiles de la masse de la fibre, mais plutôt à une rupture des fibrilles en elles-mêmes.

C'est pourquoi la résine, qui renforce les liaisons transversales, ne contribue en rien, ou très faiblement, à la résistance à la traction.

C. COTON

En ce qui concerne le coton, rappelons en premier lieu que ses chaînes cellulosiques ont un DP supérieur à celui de la viscose. Il possède d'autre part un taux de cristallinité beaucoup plus élevé. Ces deux faits permettent déjà d'expliquer pourquoi la force nécessaire à la rupture de la fibre est plus grande, celle-ci se faisant en majeure partie par une rupture des chaînes moléculaires.

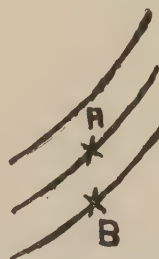
.....

Mais il faut également noter que les fibrilles sont orientées régulièrement les unes à côté des autres pour former un ruban continu de paquets de fibrilles, lequel est enroulé en spirale autour de la fibre et change régulièrement de sens (I28, I29, I30). On peut donc comparer la structure de la fibre à une série de ressorts à boudin coaxiaux de même rayon.

Si l'on étire un pareil système, on constate que deux points : A et B, qui se trouvaient en regard sur deux brins parallèles voisins, se déplacent l'un par rapport à l'autre (schémas I2). Ceci est vérifié par le fait expérimental que l'angle d'orientation des fibrilles avec l'axe de la fibre diminue au cours de l'étirage (I31).



Avant étirage



Après étirage

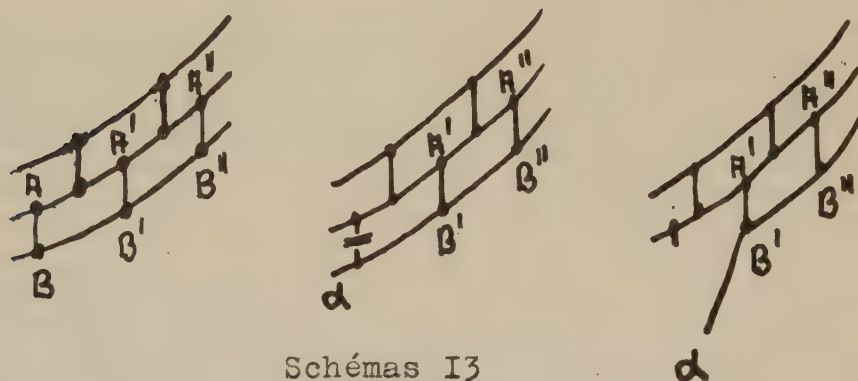
Schémas I2

Supposons maintenant que la fibre ait subi le traitement infroissable. Nous observons que si les points A et B ont été liés par de la résine, ils ne pourront plus se séparer par glissement, et la fibre ne pourra pas s'allonger. Le fait de mesurer une force de rupture moins élevée, est peut-être en rapport avec une diminution moins marquée de l'angle d'orientation au moment de la rupture. Il se pourrait que cela soit à relier aux constatations de R.A. DULITSKAYA et L.I. BELENKY qui mesurent une force de rupture moindre pour un angle d'orientation des fibrilles plus élevé (40° : 35 Kg/sq-mm, 25° : 60 Kg/sq-mm) (I31).

.....

L'explication du mécanisme de rupture des fibres résinifiées, tel que nous le proposons, est plus difficile.

Considérons les schémas I3, dans lesquels les fibrilles sont régulièrement soudées par la résine.



Si la force est suffisante, c'est le point de soudure à la résine, par exemple en A-B, qui cassera.

La fibrille **d**, détachée du paquet de fibrilles, sera seule à équilibrer la traction et ne tardera pas à se rompre. Ce processus se répètera successivement à chaque point de soudure, ce qui fait qu'une force relativement faible, agissant de proche en proche, suffit à rompre la fibre. Cette force est évidemment inférieure à celle qu'il faut pour étirer le ressort en entier et pour le briser.

On sait qu'une très faible quantité de résine déposée suffit pour abaisser la résistance dynamométrique, et que, pour des taux croissants en résine incorporée, la résistance n'est plus diminuée. On conçoit aisément que l'excès de résine se place à côté des paquets de fibrilles dans les espaces moins serrés, et n'influe guère sur le comportement dynamométrique de l'ensemble. Ceci est également vrai si on emploie un bain déjà très condensé : les grosses particules de résine peuvent alors encore pénétrer à l'intérieur de la fibre, mais n'ont plus la possibilité de se déposer à l'intérieur des paquets de fibrilles. Il reste cependant toujours suffisamment de résine monomère pour créer les quelques points de soudure nécessaires.

Si l'on dégrade le coton par hydrolyse à l'acide chlorhydrique, on coupe les segments intercristallins, et donc également les paquets de fibrilles de place en place. Chaque élément rompu agira, au cours de l'épreuve de traction, comme un élément indépendant, analogue à une fibrille de la viscose. Ainsi on s'explique facilement que le traitement infroissable aux résines urée-formol produise, au point de vue résistance dynamométrique, les mêmes effets sur le coton dégradé et sur la viscose.

CONCLUSIONS GENERALES

=====

Le présent travail a eu pour but d'élargir nos connaissances dans le domaine du traitement infroissable des tissus de viscose et de coton par les résines urée-formol.

Nous ne rappellerons ici que les points essentiels qu'on peut dégager de cette étude.

I. Influence du pH (Condensation "chimique" de la résine)

L'influence du pH est primordiale, aussi bien sur la stabilité du bain d'imprégnation, qu'au moment de la condensation de la résine sur le textile.

Cette influence apparaît déjà dans la préparation du précondensat, puisqu'en utilisant un pH de départ de 6,3 au lieu du pH habituel 7 à 8, on obtient des bains présentant un trouble assez important.

Le bain d'imprégnation est composé d'un mélange de mono- et de diméthylolurée, avec une faible quantité de dérivés condensés à bas poids moléculaire (Pontages méthyléniques). Ces molécules se trouvent très probablement sous forme associée, ce qui expliquerait les valeurs assez élevées de la turbidité.

Le bain est stable aussi longtemps que le pH n'atteint pas une valeur inférieure à 6.

La présence d'une grande quantité de formol libre est donc gênante puisque celle-ci réagit avec le catalyseur acide, en l'occurrence du nitrate d'ammonium, pour former de l'acide nitrique. L'addition d'ammoniaque, qui consomme le formol libre, assure ainsi une plus grande stabilité au bain.

La condensation de la résine dans le bain, c.à.d. la transformation du formaldéhyde méthylolique en pontages méthyléniques, est également régie par la concentration et la nature du catalyseur acide ajouté. Le sel

d'ammonium, d'un acide fort (NH_4NO_3), conduit par exemple à une diminution de pH plus marquée, donc à une condensation plus rapide, que le sel correspondant d'un acide faible ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).

On obtient ainsi une résine complètement insoluble dont tout le formol semble se trouver sous forme de pontages méthyléniques, et qui libère par la suite une quantité importante de formol libre. Ce formol provient nécessairement d'une hydrolyse du formol méthylénique, dont nous rappelons à cette occasion qu'il peut être sous forme de pontages monométhyléniques $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ou dioxyméthyléniques $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ (diméthylèneéther).

Pour obtenir une résine insoluble sur le textile il importe donc d'avoir un pH suffisamment bas.

En abandonnant les échantillons de viscose ou de coton à température ordinaire, après imprégnation par le bain normal et exprimage à 100 %, on obtient des tissus parfaitement infroissables, et qui présentent sensiblement les mêmes modifications de résistance mécanique que celles obtenues au cours du traitement industriel habituel à chaud (augmentation de la résistance pour la viscose, diminution pour le coton).

La résistance de la résine au lavage, ainsi que les changements de propriétés mécaniques, dépendent essentiellement du degré d'avancement de la réaction de condensation de la résine, et ne changent plus à partir du moment où tout le formaldéhyde méthylolique a disparu.

La présence d'un grand nombre de groupes carboxyliques dans la cellulose, tel que cela a lieu pour la viscose, fait offre de tampon et permet de ralentir la réaction de condensation. Ce ralentissement peut encore être accentué en remplaçant le catalyseur acide habituel (NH_4NO_3) par un sel d'ammonium d'acide faible (exemple: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Nous avons alors pu montrer que le pH du milieu modifiait non seulement la vitesse réactionnelle, mais également la nature de la résine. On peut ainsi distinguer, selon la nature du catalyseur acide, différentes sortes de résines condensées, lesquelles confèrent dès le début de la réaction d'autres caractéristiques mécaniques au textile.

II. Influence de la température de condensation (condensation "thermique" de la résine)

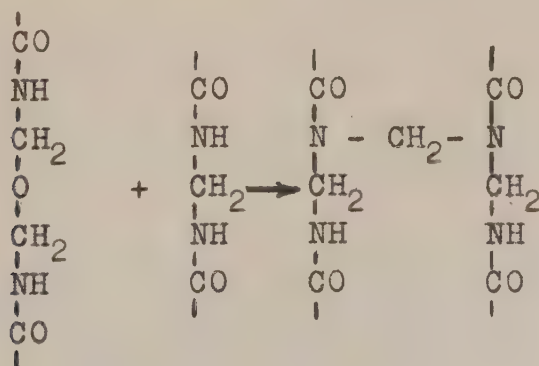
En condensant la résine sur le textile à haute température (125° à 180°), il se produit postérieurement à la réaction de condensation "chimique", c.à.d. de transformation des fonctions méthyloliques en pontages méthyléniques, une autre réaction de condensation dite "thermique".

L'élévation de la température, ou l'augmentation de la durée de chauffage, conduit à une résine qui présente des meilleures résistances au lavage et à l'hydrolyse par l'acide polystyrolènesulfonique N/10.

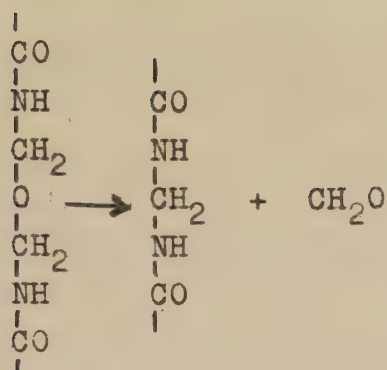
D'autre part, il se forme un grand nombre de pontages résine-cellulose dont nous avons pu mettre en évidence l'existence par des dosages de résine résiduaire après hydrolyse à l'acide chlorhydrique N/10.

La présence d'un nombre élevé de ces pontages permet d'ailleurs d'expliquer pourquoi la résistance au froissage est améliorée par le traitement thermique, à condition, bien sûr, que l'aptitude au froissage de la fibre en elle-même ne soit pas modifiée par l'effet de la température. En effet, des conditions thermiques plus sévères confèrent un meilleur angle de froissage au coton, par contre une diminution de résistance au froissage pour la viscose, qui souffre davantage en elle-même du traitement thermique.

En vue d'expliquer la différence de nature des résines sous l'effet de la température, nous avons proposé une transposition des pontages diméthylène-éther, avec formation de nouveaux pontages monométhyléniques, soit avec des groupes amides voisins, soit même avec les chaînes cellulosiques.



.....



V. Résistance mécanique des tissus traités infroissable

La chute systématique de la résistance dynamométrique, telle qu'elle apparaît inévitablement pour le coton, ne peut être atténuée en modifiant les degrés de condensation "chimique" ou "thermique" de la résine qu'aux dépens d'une résistance au froissage moins bonne.

Nous avons pu déceler une certaine dégradation du coton déjà aux conditions habituelles de condensation à haute température (10 minutes à 125°). Mais il est certain que la diminution de la résistance à la traction est essentiellement due à un effet de structure interne de la fibre par suite de l'incorporation de la résine, car l'échantillon de coton, dont la résine a été condensée à froid, puis démontée par l'acide chlorhydrique, reprend les valeurs initiales de résistance mécanique.

Nous avons été conduits à supposer des mécanismes de rupture différents pour la viscose et le coton, basés sur les structures submicroscopiques, et ceci à l'appui des faits expérimentaux suivants:

- 1) Une très faible quantité de résine permet déjà d'abaisser la résistance dynamométrique du coton.
- 2) La viscose présente une diminution de la résistance à la traction si on la traite, soit par un taux exceptionnellement élevé de résine, soit par un bain d'imprégnation relativement âgé. Notons que même dans ce dernier cas la résine se trouve localisée à l'intérieur de la fibre.

.....

- 3) La viscose superétirée ne conduit pas à une modification de la résistance à la traction après traitement infroissable.
- 4) Le coton dégradé à l'acide se comporte comme la viscose, puisqu'il montre une augmentation relative de la résistance dynamométrique après avoir été traité par un bain d'imprégnation normal.

A cette occasion nous avons pu constater qu'il y a effectivement un parallélisme entre le rapport des résistances mécaniques au sec et au mouillé du tissu non traité, et le rapport des résistances mécaniques avant et après traitement, mesurées à l'état sec.

Mais contrairement aux indications de la littérature, le rapport des résistances à la traction avant et après traitement infroissable n'est en relation simple ni avec le taux de gonflement à l'eau, ni avec le taux de cristallinité de la cellulose.

Enfin, il ne semble pas que des améliorations notables puissent, pour l'instant, être données au traitement infroissable du coton par les résines urée-formol. Les inconvénients du procédé sont malheureusement inhérents à des raisons de structure intime qui confèrent par ailleurs au coton ses avantages par rapport aux autres fibres.

BIBLIOGRAPHIE

On a adopté les abréviations utilisées dans les
Chemical Abstracts.

1. G.S. BUCK et F.A. MAC CORD, Textile Research J., 19
223 (1949)
2. E. WEISS, Spezial u. Hochveredlungsverfahren der
Textilien aus Zellulose, Wien, Springer Verlag
1951
3. H. MARK, Kunstseide, 14, 410 (1932)
4. A.J. HALL, Am. Dyestuff Rep., 19, 418 (1930)
J. Soc. Dyers Colourists, 46, 257 (1938)
5. K. QUEHL, Melliand Textilber., 20, 76 (1939)
6. F. OHL, Melliand Textilber., 14, 485 (1933)
7. E. ELÖD et M. KRAMER, Textil-Praxis, 7, 623 (1952)
8. W.G. CAMERON et T.H. MORTON, J.Soc.Dyers Colourists
64, 329 (1948)
9. D.D. GAGLIARDI et A.C. NUESSELE, Am. Dyestuff Rep.,
39, P 12 (1950)
10. D.D. GAGLIARDI et A.C. NUESSELE, Am. Dyestuff Rep.,
40, P 409 (1951)
11. X. ESCHALIER, B.F. 374.724 (1906)
12. I.J. GRUNTFEST et D.D. GAGLIARDI, Textile Research J.,
18, 543 (1948)
13. A. SCHAEFFER, Zellwolle, Kunstseide, Seide, 48, I (1943)
14. GOETZE et REIFF, Zellwolle, Kunstseide, Seide, 46, I29
(1941)
15. R.E. WAGNER et E. PACSU, Textile Research J., 22, I2
(1952)
16. Ch. F. GOLDWAITH, Textile Research J., 21, 55 (1951)
17. Procédé SANFORSET, BP 586.637 et 586.598 (1947)
18. J.T. MARSCH, An Introduction to Textile Finishing
2° Edition, Chapman & Hall Ltd. London
432 (1948)

19. C. VAN BOCHOVE et G.I. SCHURINGA, Teintex, 19, 505
(1954)
20. TOOTAL BROADHURST LEE COMP., DRP 499.818,
BP 291.473/74
BP 304.900
BP 437.361 (1927)
- CLAYTON, J. Soc.Dyers Colourists, 48, 295 (1932)
21. I.G. FARBEN, BP 458.877 (1936)
22. CIBA, BP 466.015, 468.677, 486.519, 486.577 (1937)
23. R.F. NICKERSON, Am. Dyestuff Rep., 39, P 46 (1950)
24. J.I. DE JONG et J. DE JONGE, Rec.Trav.Chim.Pays Bas,
71, 643, 662, 890 (1952)
25. G.A. CROWE et C.L. LYNCH, J.Am. Chem. Soc.,
70, 3795 (1948)
71, 3791 (1949)
72, 3622 (1950)
26. SMYTHE L.E., J.Phys.Colloïd Chem., 51, 369 (1947)
J.Am.Chem. Soc., 73, 2735 (1951)
27. L. BETTELHEIM et J. CEDWALL, Svensk Kem. Tidskr.,
60, N° 10, 208 (1949)
28. KADOWAKI H., Bull.Chem. Soc.Japan, 11, 248 (1936)
29. G. SMETS et A. BORZEE, J.Polymer Sci., 8, 371 (1952)
30. J.I. DE JONG et J. DE JONGE, Rec.Trav.Chim.Pays Bas,
72, 139 (1953)
31. A. EINHORN, Liebigs Ann.Chem., 361, 116 (1908)
32. A. HAMBURGER et A. EINHORN, Ber., 41, 24 (1908)
33. H. STAUDINGER et K. WAGNER, Makromol. Chem.,
12, 168 (1954)
34. E. VOGEL, Kunststoffe, 31, 309 (1941)
44, 335 (1954)
35. G. WALTER, Trans. Faraday Soc., 177, 378 (1936)
36. G. ZIGEUNER, Monatsh., 82, 494, 847 (1951)
37. C.S. MARVEL, J.R. ELLIOT, etc..., J.Am.Chem.Soc.,
68, 1681 (1946)
38. A.E. DIXON, J.Chem.Soc. (London), 113, 238 (1918)
39. HÖLZER, Ber., 17, 659, (1884)
18, 3302 (1885)
40. E. LÜDY, Monatsh., 10, 295 (1889)
41. E. BOIS DE CHESNE, Kolloïd-Beih., 36, 387 (1932)
42. J. SCHEIBER, Chemie u. Technologie der künstlichen
Harze, Stuttgart, 335 (1943)

43. J.I. DE JONG et J. DE JONGE, Rec.Trav.Chim. Pays Bas,
72, 1027 (1953)
44. G. WIDMER et K. FREY, dans R. HOUWINK "Elastomers et
Plastomers" 2^ovol., 95 (1949)
45. E. PIEPER, Rayonne, Fibrane et fibres synthétiques, N^o 4
35, N^o 5, 36, N^o 6, 37 (1953)
46. PRESTON et CHEN, J.Soc.Dyers Colourists, 64, 60 (1948)
47. H. RATH, Melliand Textilb., 22, 477 (1941)
48. L.A. FLUCK, G.I. KEPPLER, T.F. COOKE et C.L. ZIMMERMANN,
Am. Dyestuff Rep., 40, P 154 (1951)
49. I.J. GRUNTFEST et D.D. GAGLIARDI, Ind.Eng.Chem., 41, 760
(1949)
50. ELÖD et ETZKORN, Angew. Chem., 51, 45 (1938)
51. I.J. GRUNTFEST et D.D. GAGLIARDI, Textile Research J.,
20, 180 (1950)
Melliand Textilber., 31, 704 (1950)
52. A.E. BATTYE, D.I. MARSH, J. TANKARD, C. WATSON et WOOD,
U.S. 2.088.227 (1937)
53. W. GUTMANN, Melliand Textilber., 31, 639 (1950)
54. W. FELIER et C.H. KREY, BP 482.254 (1938)
55. D.D. GAGLIARDI, Am. Dyestuff Rep., 40, P 769 (1951)
56. A Literature and Patend Survey on Creasing and Crease-
Résistance of Textiles, Philadelphia, Pa, United States
Quarter Master Research and Development Laboratories
Technical Library 1949
Courtauld Ltd et J. BOULTON, BP 562-790 (1944)
Courtauld Ltd et C.M. WHITTAKER, BP 579-709 (1946)
CAMERON et MORTON, J.Soc.Dyers Colourists, 64, 329 (1948)
C.M. WHITTAKER, The Fibro Manual, Sylvan Press, London,
230-234 (1949)
57. S. KÜNDIG, Textil Rundschau, 7, 451, 464, (1952)
58. W. ERNST et M. SORKIN, Textil Rundschau, 4, 237, 247 (1949)
59. G. COPPA ZUCCARI, Ind. Plastiques, 4, 183 (1948)
60. G. ROMIJN, Z. Anal.Chem., 36, 18 (1897)
61. F.P. TRAEDWELL, Manuel de Chimie Analytique, Tome II,
Dunod, 642 (1948)
62. C.R. BROCHET et CAMBIER, 120, 449 (1895)
63. G. LOCKEMANN et F. CRONER, Ztschr.f.anal.Chem., 54, 22 (1915)
64. LEMME, Chem. Ztg., 27, 896 (1903)

65. D'ALELIO, Experimental Plastics and Synthetic Resins,
Chapman, 35 (1942)
66. L.E. SMYTHE, J.Am.Chem.Soc., 75, 1508 (1953)
67. J.I. DE JONG, Rec.Trav.Chim. Pays Bas, 72, 7 (1953)
68. E. PFEIL et G. SCHROTH, Z.Anal.Chem., 34, 333 (1952)
69. B.H. ZIMM, J.Chem.Phys., 16, 1099 (1949)
70. A. BANDERET et P. MEYER, Bull.Soc.Chim. 53 (1953)
71. R. BERNEGGER, Textil Rundschau, 3, 272 (1948)
72. E. PACSU, Textil Research J., 9, 105 (1946)
73. E. CERBARO, Boll.Cotoniera, 37, 176 (1942)
C.A. 44, 8118^e (1950)
74. Procédé KNITTEX, Chemische Fabrik Pferssee,
Imprägnol-Werk, Augsburg
F.I. SADOV et E.O. VILDT, Tekstil. Prom., 10, 29 (1950)
J.Soc.Dyers Colourists, 66, 457 (1950)
75. E. ELÖD et W. GRAESER, Reyon, Zellwolle, 4, 515 (1952)
76. Méthode Courtauld, Reyon, Zellwolle, 5, 239 (1953)
77. R. AENISHÄNSLIN et SCHÜRCH A.
Ciba Rundschau, 107, 3939 (1953)
78. T.N. KLEINERT et J. BAUER, Melliand Textilb., 35 868
(1954)
79. T.N. KLEINERT et J. BAUER, Melliand Textilb., 35, 374
(1954)
80. F.S. HEAD, J.Textile Inst., 38, T 389 (1947)
81. D.D. VAN SLYKE, J.of biol.Chem., 9, 195 (1911)
16, 121 (1913)
23, 407 (1915)
82. H.W. BEST-GORDON, J.Soc.Dyers Colourists, 69, 41 (1953)
83. E. ELÖD, Textil Praxis, 9, 68 (1954)
84. MONSANTO CHEMICAL CO, Rayon Textile Monthly, 28, 596
(1947)
85. D.H. POWERS, Textile Colorist and Converter, 69, 33
(1947)
86. AATCC Research Committee, Am.Dyestuff Rep., 41, 419
(1952)
87. Normes françaises de l'AFNOR (N.F. 607-001 Avril 44)
88. C.C. UNRUH, Mc GEE, W.F. TOWLER et W.O. KENYON,
J.Am.Chem.Soc., 69, 342 (1947)
89. G. DAUL, R. REINHARDT et D. REID, Textile Research J.,
22, 787 (1952)

90. F. HAAS, Textil Rundschau, 9, 356 (1954)
91. H. JÖRDER et W. WALTER, Melliand Textilb., 34, 965
(1953)
92. H. JÖRDER, Rayonne, Fibrane et Fibres Synthétiques,
4, (9) II (1954)
93. W. RUEMENS, Textil Praxis, 6, 743 (1951)
94. F. DITTMAR, Melliand Textilb., 6, 25, 205 (1944)
95. D.H. POWERS, Ind. Eng.Chem., 37, 190 (1945)
96. WHITTAKER, J.Text.Inst., 37, 330 (1946)
97. E. ELÖD et H. HAAS-WITTMÜSS, Melliand Textilb.,
9, 21, 463 (1943)
98. M. KRAMER et W. GRAESER, Melliand Textilb., 33, 226
(1952)
99. E. ELÖD et W. GRAESER, Rayonne, Fibrane et Fibres
Synthétiques, 3, N° I, 27 (1953)
100. C.M. GORDON, J.Soc.Chem.Ind., 63, 272 (1944)
101. G. LANDELLS, J.Text.Inst., 37, P 317 (1946)
102. P. ALEXANDER, Textile Finishing, Chapman and Hall Ltd,
London, (1947)
103. K.P. MONROE, Am.Dyestuff Rep., 35, P 13 (1946)
104. A. LANDOLT, Textil Rundschau, 3, 108, 152 (1948)
105. H. WANNOW, Melliand Textilb., 33, 758 (1952)
106. R. KRAMMER et CH. MARESH, Am.Dyestuff Rep., 42, 317
(1953)
107. V. DE GRUY et L. ROLLINS, Textile Industries, 144
(1954)
108. IWANOW N. et R. SCHNEIDER, Centre de Recherches
Textiles de Mulhouse, communication privée.
109. R. AENISHÄNSLIN, Am.Dyestuff Rep., 40, 432 (1951)
110. H. WANNOW, Z.ges.Text.Ind., 54, 779 (1952)
111. E. SCHÖNPFLUG et H. ANSCHÜTZ, Melliand Textilb.,
33, 959, 1036 (1952)
112. W. PÄSSLER et H. WANNOW, Melliand Textilb., 35, 1134
(1954)
113. C. WOOD, J.Text.Inst., 37, 335 (1946)
114. S. KÜNDIG, Textil Rundschau, 9, 581 (1954)
115. Mme C. RUCKSTUHL et G. DÜRIG, Bull. I.T.F., 33, 9 (1952)
116. A.R. SMITH, J.Soc.Dyers Colourists, 70, 381 (1954)

- II7. G. BACHMANN, H. HELLMAN, K. ROBINSON, J.Org.Chem.,
12, 108 (1947)
- II8. N.E. TOPP et K.W. PEPPER, J.Chem.Soc. London, 3299
(1949)
- II9. R. SIGNER et A. DEMAGISTRI, J.Chim.Phys., 47, 704
(1950)
- I20. P.H. HERMANS, Textile Research J., 19, 152 (1949)
- I21. F.W. BAUER et E. PACSU, Textile Research J., 22, 385
(1952)
- I22. E. HUSEMANN et G.V. SCHULZ, Z.Phys.Chem., 52, 33 (1942)
Makromol.Chem., I, 140 (1947)
- I23. H. STAUDINGER, Textil Rundschau, I, 3 (1949)
- I24. T.H. KLEINERT et V. MOSSMER; Monatshefte, 81, 118 (1950)
- I25. L.E. HESSLER et R.E. POWER, Text.Research J., 24, 822
(1954)
- I26. A. SHARPLES, J.Polymer Sci, 8, 393 (1954)
- I27. P.H. HERMANS, Physic and Chemistry of Cellulose Fibres,
Elsevier, NY, 167 (1949)
- I28. H. WAKEHAM et N. SPICER, Textile Research J., 21, 187
(1951)
- I29. R. MEREDITH, J.Text.Inst., 42, T 291 (1951)
- I30. W. KLING et H. MAHL, Melliand Textilb., 33, 830 (1952)
- I31. R. DULITSKAYA et L. BELENKY, Tekstil Prom., II, 33
(1951)
J.Soc.Dyers Colourists, 68, 132, (1952).

TABLE DES MATIERES

Avant-propos	i
Introduction	ii

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

<u>Théorie du Froissage.</u>	
Définitions	2
A. Influence de la structure morphologique de la fibre	3
B. Influence de la structure chimique de la fibre	5
C. Influence de la structure du fil et du tissu	7
D. Traitement infroissable des fibres cellulosiques	7

CHAPITRE II

<u>Chimie des résines Urée-Formol.</u>	
A. Produits de condensation primaires solubles	II
B. Produits résineux insolubles	I4

CHAPITRE III

<u>Traitement infroissable aux résines Urée-Formol</u>	
A. Procédé	I7
B. Pénétration de la résine dans la fibre	I8
C. Modification des propriétés du textile traité infroissable	I9

DEUXIEME PARTIE

Avant-propos	21
--------------------	----

CHAPITRE I

I. Préparation du bain d'imprégnation	23
II. Méthodes d'investigations chimiques	
1. Teneur en formaldéhyde total	24
2. Teneur en formaldéhyde libre	28
3. Somme des formaldéhydes libre et méthylolique dite "formaldéhyde iodométrique"	30
III. Méthodes d'investigations physico- chimiques	
1. Diffusion de la lumière	32
2. Viscosité	33

CHAPITRE IILe Précondensat

I. Constitution chimique et macromoléculaire	36
II. Conservation	38
III. Influence du pH de départ	38

CHAPITRE IIILe bain d'imprégnation

I. Constitution chimique et macromoléculaire	40
II. Vieillissement du bain d'imprégnation ...	42
A. Premières heures	42
B. Vieillissement complet	43
III. Influence du catalyseur acide sur le vieillissement du bain d'imprégnation....	46

<u>Conclusions</u>	46
--------------------------	----

TROISIEME PARTIE

Avant-propos	48
--------------------	----

CHAPITRE I

Condensation de la résine sur le textile à température ordinaire

Introduction	49
--------------------	----

I. Méthodes expérimentales

A. Conduite d'un essai	51
------------------------------	----

B. Moyens d'investigations chimiques

1. Mesure du pH de l'extrait	51
------------------------------------	----

2. Teneur en formaldéhyde total	52
---------------------------------------	----

3. Teneur en formaldéhyde iodométrique	53
--	----

4. Teneur en azote	53
--------------------------	----

5. Solidité de la résine au lavage ...	54
--	----

C. Moyens d'investigations mécaniques

1. Angle de froissage	55
-----------------------------	----

2. Résistance à la traction	56
-----------------------------------	----

II. Effet du support cellulosique sur la condensation à température ordinaire

A. Viscose et coton	56
---------------------------	----

B. Essai comparatif sur le coton carboxyméthylé	58
--	----

Partie expérimentale :

1. Dosage des groupes carboxyliques	58
---	----

2. Carboxyméthylation du coton	60
--------------------------------------	----

III. Effet du catalyseur acide sur la conden- sation à température ordinaire	61
---	----

Conclusions	65
-------------------	----

CHAPITRE IICondensation de la résine sur le textile
à température élevée

Introduction	66
I. Méthodes expérimentales	
A. Conduite des essais	68
B. Méthodes d'investigations nouvelles	
1. Localisation de la résine	69
2. Démontage de la résine	73
II. Résultats et discussion	
A. Nature chimique de la résine	74
B. Localisation de la résine	77
C. Résistances au froissage et à la traction	78
D. Développement des odeurs	85
Conclusions	87

CHAPITRE IIIFormation de pontages chimiques entre les
chaînes cellulósiques

I. Théorie des pontages chimiques	89
II. Mesure du degré de gonflement à l'eau...	91
III. Taux de résine résiduaire après démon- tage de la résine à l'acide chlorhy- drique	
A. Sur les textiles traités par le précondensat habituel	93
B. Sur les textiles sthénosés	96
C. Sur les textiles traités par un mélange Urée-Formol non précondensé...	100
Conclusions	101

CHAPITRE IV

Démontage de la résine par l'acide
polystyrolènesulfonique

I. Partie théorique	I03
II. Partie expérimentale	I07
<u>Conclusions</u>	II2

QUATRIEME PARTIE

Avant-propos	II4
I. Introduction	II5
II. Quelques résultats expérimentaux	II6
III. Théorie de rupture des fibres résinifiées.....	I25

CONCLUSIONS GENERALES	I3I
BIBLIOGRAPHIE	I37

Mulhouse, le 2 Avril 1955.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

Copolymères greffés et Copolymères en blocs

VU ET APPROUVÉ:

PARIS, le 1^{er} Juin 1955.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

J. PÉRES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN SARRAILH

